Über die
Reaktion zwischen Alkalisilikaten und Schwermetallsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Hennis

aus Nürnberg

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: *24. 7. 1906.*

Borna-Leipzig

Buchdruckerei Robert Noske

1906.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0033

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung; kritische Behandlung der Literatur	1
2. Über Alkalisilikatlösungen	11
3. Über Eisenchloridlösungen	16
4. Die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Alkalisilikaten . . .	19
5. Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und Alkalisilikat	39
6. Die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Alkalisilikat . . .	42
7. Zusammenfassung	50

Das überaus reiche Vorkommen der Silikate in der Natur brachte es mit sich, daß in erster Linie die Mineralogen sich mit dem Studium der Silikatchemie befaßten. — Sie untersuchten das riesige Material, welches die Natur ihnen bot, und waren auch bestrebt, natürlich vorkommende Mineralien künstlich darzustellen. — An diese analytischen und synthetischen Arbeiten reihen sich solche, welche, sei es durch Abbau, sei es durch Synthese, die Konstitution aufklären wollten.[1])

Trotz wertvoller Untersuchungen ist man sich über Grundfragen noch nicht klar und einig.

Es ist selbstverständlich, daß sich die Mineralogen bei ihren Arbeiten in erster Linie von mineralogischen Gesichtspunkten leiten ließen und Fragen rein chemischer Natur weniger berücksichtigten. Ihre Bemühungen waren darauf gerichtet, die Bedingungen zur Darstellung eines bestimmten Minerals zu finden, weniger aber darauf, allgemein das Verhalten der Komponenten unter wechselnden Bedingungen zu untersuchen. Es mag dies einer der Gründe sein dafür, daß dieser Teil der Chemie noch wenig aufgeklärt ist im Vergleich zu anderen.[2])

Eine rühmliche Ausnahme machen hier nur — wenn man vielleicht von dem Gebiet der komplexen Säuren, wie

---

[1]) Solche Arbeiten sind: Wulf (Z. f. Kr. 18/174) Versuch einer Strukturth. der nicht krystallisierten Substanzen; Clarke (ChC. 1897 S. 396) Konstitution der Silikate; Simmonds (ChC. 1904 S. 396) Konstitution gewisser Silikate; Groth (Tabellar. Übersicht d. Mineralien) verweist vor allem auf die Arbeiten von Gorgeu und Bourgois.

[2]) vgl. Groth und Simmonds.

Wolframkieselsäure, Molybdänkieselsäure usw. absieht — die Alkali- und Erdalkalisilikate. Die Bedeutung der Zementindustrie hatte schon frühzeitig das Interesse namhafter Chemiker auf das Studium der hier vorliegenden Fragen gelenkt, so daß für neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Alkali- und Erdalkalisilikate in den Arbeiten der Zementforschung ein reiches Beobachtungsmaterial vorlag, dessen systematische Bearbeitung, an der es bisher fehlte, sehr wertvolle Resultate verspricht.

Bei den Schwermetallsilikaten liegt kein so reiches Material vor und es bedarf hier häufig erst qualitativer Untersuchungen, bevor man an quantitative herantreten kann.

Aus den Laboratorien derjenigen Industrien, in denen Metalloxyde neben Kieselsäure und Alkalisilikaten zur Verwendung kamen — keramische- und Glasindustrie kommen in erster Linie in Betracht — ist wenig in die wissenschaftliche Literatur gedrungen. Außer den unten angeführten Arbeiten fand ich nichts vor.[1])

Eine andere Fundgrube für Material bilden Arbeiten über Hochofenschlacken und Schlacken aus Muffelöfen verschiedener Industrien. Dabei handelt es sich fast durchweg um sogen. Doppelsilikate.[2])

Außerdem mag es zuweilen vorgekommen sein, daß

---

[1]) Kochs und Seyffert (Z. f. a. Ch. 1901) Über Email u. Schmelzbarkeit der Silikate. — Torpe und Simmonds (Ch. C. 1901 I S. 1391; ferner Ch. C. 1902), Bleisilikate in ihrer Beziehung zur Töpferwarenfabrikation. — Bornträger (Keramische Rundschau 1893), Künstliche Silikate; Neues Verfahren zum Färben von Glasuren (letzteres: deutsche Chem. Z. 8). — Elsner (Pogg. Anm. CXV, 508).

[2]) Fickener (J. 1883 S. 1667), Mangan und Eisensilikat in den Schlacken. — Zobel (D. 154 111 nach Danmer), Basisches Fernoosthosilikat in den Garschlacken. — Elbers (Dingl. polyt. Journal 250), Gewinnung reiner Silikate aus Hochofenschlacken. — G. Bong (Bull. soc. chim. 29 . 199), Kieselmangans. Alkali in Schlacken. — Baumhauer (J. f. Min. 1876), Zinksilikat in Muffelöfen.

der Chemiker, der ja meistens in Glasgefäßen arbeitet, zufällig bei seinen Arbeiten Silikate erhielt. So beschreiben Rousseau und Tite[1]) ein zufällig gefundenes Kadmiumhydrosilikat und ferner ein Nitrosilikat des Silbers. Bleisilikate bilden sich gerne bei Wasserbestimmungen in Silikaten mittels Bleichromat. Hierher gehören auch die Beobachtungen Wahls über ein wasserhaltiges Bariumsilikat.[2])

Überblickt man die Literatur, so ist es auffallend, daß über komplexe Verbindungen von Wolfram, Molybdän, Vanadin mit Kieselerde, in denen diese nicht als Basen, sondern als Säuren wirken, sehr viel gearbeitet wurde, während über Doppelverbindungen mit unseren wichtigsten Säuren fast nichts bekannt ist.

Die meisten Schwermetallsilikate sind auf feuerflüssigem Wege entstanden, daher erfolgten naturgemäß die synthetischen Arbeiten meist in gleicher Weise, wie aus den unten angeführten Arbeiten ersichtlich.[3])

So kommt es, daß für Umsetzungen auf wässerigem Wege — welche mein engeres Arbeitsgebiet bilden sollen — an brauchbarer Literatur wenig vorliegt und die vorhandenen Nachrichten meist nur qualitative Versuche betreffen.

Daß man ähnlich wie mit Natronlauge oder Natronkarbonat auch mit Kieselfeuchtigkeit in Metallsalzlösungen Niederschläge erzeugen kann, mag man schon sehr früh gewußt haben. Agricola[4]) (1494—1555) scheint sich zuerst damit befaßt zu haben, nach ihm besonders Glauber, welcher

---

[1]) C. r. 14, 1462/64; Ch. C. 1902 II, 106.

[2]) Wahl, Ch. C. 1902 S. 97; Z. f. Kryst. 36, 156—160.

[3]) B. Bourgois (Ch. C. 1889 II S. 244; C. r. 108), Darst. krystallisierter Osthosilikate. — Gorgeu (J. 1884 II; C. r. 98 S. 920), Zink-Mangan-Eisensilikate. — G. Bong (Bull. soc. chim. 29, 199), Natrium-Mangansilikat. — L. Bourgois (J. S. 549). Über Kalziumsilikostannat); Elsner (Pogg. Annalen CXV 508), Kiesels. Bleioxyd.

[4]) s. E. v. Meyer, Geschichte der Chemie.

dabei den nach ihm benannten „Eisenbaum“ fand. Der erste, welcher sich eingehender mit diesen Fragen beschäftigte, war Joh. Nep. v. Fuchs (1825), der Erfinder des Wasserglases, welcher hiermit Niederschläge in Metallsalzlösungen hervorrief und beschrieb:

> „In den Auflösungen fast aller Metallsalze bringt die Wasserglasauflösung sehr voluminöse Niederschläge hervor, welche teils nichts als kieselsaure Metalloxyde, teils Verbindungen von basischen Metallsalzen mit kieselsaurem Kali zu sein scheinen, worin weniger Kalium vorhanden als im Wasserglas.“

Nach kurzer Beschreibung einiger solcher Niederschläge schildert er das Verhalten von Wasserglas gegenüber unlöslichen Salzen und Oxyden. Die hierbei auftretenden Erscheinungen führt er zum Teil auf „chemische Umsetzung durch doppelte Verwandtschaft“ zurück, zum Teil auf Adhäsionskraft ohne alle chemische Reaktion, also etwa, was wir heute Absorption nennen.

Seit v. Fuchs sind Fortschritte auf diesem Gebiete nicht gemacht worden. Die Handbücher der Chemie beschränken sich meist auf die Fuchsschen oder ähnliche Angaben. Die Beobachtungen späterer Forscher bestätigen meist nur diese Bemerkungen und stehen nicht selten in Widerspruch zueinander; eine Weiterentwicklung geben sie nicht. — Immerhin mag ein kurzer Überblick über die einschlägigen Arbeiten folgen.

Mulder[1]) untersuchte einen mit Kieselfeuchtigkeit und Eisenchlorid dargestellten Niederschlag und gibt ihm die Zusammensetzung: 25,3 % Fe_2b_3, 45,3 % SiO_2, 21,1 % Kali, 9,9 % (= Rest) CO_2.

In Gmelin-Krauts Handbuch finden sich Angaben von

---

[1]) Erdm. J. 101; Auszug in Gmelin-Krauts Handbuch.

Walker,[1]) die auch nichts anderes besagen, als wir schon von Fuchs wissen.

Auch Lefort[2]) machte ähnliche Untersuchungen wie v. Fuchs mit einer großen Reihe von Metallsalzen. Er nimmt an, daß die Kieselsäure die Tendenz habe, „dreisäurige" Salze zu bilden, und hält es für wahrscheinlich, daß diese metallischen Silikate dreisäurig seien, sich aber als wenig beständig in Silikate von wechselnder Zusammensetzung und in unlösliche und lösliche Kieselsäure zersetzen. Er findet außerdem, „daß die Oxyde des Eisens, Wismuts, Antimons, wie das neutrale Silbernitrat mit den kieselsauren Alkalien keine Niederschläge geben. Er hat also bemerkt, daß die Filtrate von den Niederschlägen SiO_2, lösliche Kieselsäure enthalten. Die Fälle, in denen er keine Niederschläge enthielt, sind richtig beobachtet, treten aber nur bei bestimmten Versuchsbedingungen ein.

W. Heldt[3]) spricht in einer Arbeit über Zemente auch über das Verhalten von Eisenchlorid und Ferrosulfat gegenüber Wasserglas. Er erhält bald Lösungen, bald Niederschläge, so daß die vorliegenden Verhältnisse sich als gar nicht so einfach erweisen. Die Versuchsbedingungen spielen eben eine sehr wichtige, aber früher unerkannte Rolle.

Der Vollständigkeit halber sei auch noch erwähnt, daß W. Keim in seinem Büchlein über Mineralmalerei auf die besprochenen Umsetzungen zurückkommt, da sie bei dieser Art Stereochromie von Einfluß sind.

In neuer Zeit hat H. Bornträger[4]) scheinbar alle ihm zur Verfügung stehenden Metallsalzlösungen mit Wasserglas in üblicher Weise versetzt und dabei zum Teil andere Resultate erzielt als Lefort. Wenigstens gibt er an, daß — wie das CuO — alle andern Metalle vollständig aus-

[1]) s. Gmelin-Krauts Handbuch.
[2]) Lefort (J. pharm. XXXIX, 110).
[3]) Heldt, Erdm. J. 94 S. 153.
[4]) Bornträger, Keramische Rundschau 1893.

fallen, mit Ausnahme von Gold, Platin, Iridium, welche nur zum Teil gefällt würden. Er führte auch zahlreiche Analysen aus. Dabei zeigt sich stets ein recht beträchtlicher Alkaligehalt (3—34 %), obwohl zweimal ausgewaschen wurde. Seine Formeln — in denen er übrigens den Alkaligehalt gar nicht berücksichtigt, haben, da sie überaus willkürlich sind, keinen Wert. In einer anderen Arbeit bespricht der gleiche Verfasser die Verwendung solcher Silikatniederschläge zu Glasuren.[1])

Im Handel vorkommende Präparate dienen solchen Zwecken und dürften in ähnlicher Weise dargestellt sein. — Es ergab die Analyse eines „ferrum silicicum" des Handels:

Angewandt:	Gefunden:											
	SiO_2			Fe_2b_3			Na_2O			Cl		
g Subst.	g	%	Mol.	g	%	Mol.	g	%	Mol.	g	%	Mol.
0,3247	0,1847	56,88	1	0,0372	11,46	0,0760	0,0283	8,72	0,149	0,0024	0,56	0,017

Angewandt:	Gefunden:		
	H_2O		
g Subst.	g	%	Mol.
0,2956	0,0688	23,28	—

Ein bestimmtes Silikat liegt darin nicht vor.

Zur allgemeinen Beurteilung der in der Literatur sich findenden Angaben sei bemerkt, daß es nicht wundernehmen darf, wenn sich die einzelnen Angaben häufig widersprechen. Die verschiedenen Forscher arbeiteten unter wechselnden Bedingungen. Man erhält ganz andere Resultate ich überzeugte mich durch einige Handversuche — je

[1]) Deutsche Chem. Zeit. 8, 17—18; Ch. C. 1893 I, 371.

nachdem man eine neutrale oder eine saure, eine konzentrierte oder eine verdünnte Lösung nimmt, ob man „Kieselfeuchtigkeit“ oder Wasserglas anwendet. — Auch die bisher nicht beobachtete aussalzende Wirkung von Salzen auf Wasserglas, von welcher ich später sprechen werde, dürfte manche der Angaben erklären.[1])

Von anderen Gesichtspunkten geleitet, als die bisherigen Untersuchungen sind Arbeiten des älteren Becquerel (1768—78).[2]) Er suchte kristallisierte Mineralien künstlich darzustellen und wollte dies erreichen durch langsame Vereinigung sehr verdünnter Lösungen; besonders auch dadurch, daß er diese Lösungen durch poröse Scheidewände trennt. — Nach seiner Ansicht wird hier die Kristallbildung durch elektrokapillare Vorgänge bewirkt. Bei seinen Versuchen verwandte er häufig Natriumsilikat und Schwermetallsalze. Im Referat des Jahresberichtes heißt es z. B.:

„Trennt man durch eine Kollodiumwand Kupfernitrat von kieselsaurem Kali, so entsteht auf Seite des Kupfers eine Verbindung von der Formel CuO, SiO_2, $2\,H_2O$.“[3])

Ebenso könne man auch die Silikate von Zink, Eisen, Blei usw. erhalten. Becquerel bemerkt ferner noch, daß salpetersaures Eisenoxyd in Silikat eingesetzt, Eisenoxydhydrat in durchsichtigen, roten, doppelbrechenden Lamellen gebe. — Von seinen sonstigen Angaben wäre höchstens noch zu erwähnen, daß elektrolytisch abgeschiedene Kieselerde viel größere Verwandtschaft zu Metalloxyden habe, als gewöhnliche Gallerte.

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch jene eigenartige Form der Umsetzung zwischen Metallsalz und Wasserglas erwähnt, welche in der älteren Literatur eine Rolle spielt, ich meine den sogen. „Glauberschen Eisenbaum“ und

---

[1]) Siehe Kap. über Natriumsilikate.

[2]) Eine gute Übersicht seiner Arbeiten gibt der alte Jahresbericht (vgl. Registerband 1870—80).

[3]) Genaueres im Kap. über Kupfersilikat.

andere „Metallsalzvegetationen“. Beschrieben werden dieselben von Böttger,[1]) Ferri und Ferrosalzbäume auch von dem schon erwähnten Heldt.[2]) Eine Analyse gibt Mulder[3]) und stellt die etwas zweifelhafte Formel $6\,Fe_2O_3$, $2\,K_2O$, $3\,SiO_2$, $2\,Co_2$ (Co_2 als Rest) auf. Es handelt sich dabei um den folgenden, im wesentlichen osmotischen Vorgang:

Wirft man in eine — etwas verdünnte — Wasserglaslösung einige Kriställchen, z. B. Eisenchlorid, so sieht man, wie diesen Kriställchen anhaftende Gasblasen — meines Erachtens Luft, nicht Kohlensäure, wie Böttger meint — in der Flüssigkeit emporsteigen und Gipfelpunkte fadenförmiger Kanäle bilden. In diesen steigt Eisenchloridlösung nach oben und gibt mit dem Wasserglas einen braunen Niederschlag. — Die Geschwindigkeit der Bildung ist ganz verschieden, je nach Konzentration des Wasserglases; auch wechselt die Form jener Gebilde nach Wahl der Salze. So gibt z. B. Kobaltsulfat ein feines stark verzweigtes Geäst, Kupferchlorid dicke, grüne Röhrchen, die sich rasch bilden, während Kupfersulfat sich sehr träge verhält. In Lösung halten sich die Gebilde sehr lange, an der Luft verwittern sie rasch.

Unsere osmotischen Anschauungen entkleiden diese Erscheinung des Wunderbaren, das sie früher hatte; sie kommt übrigens ja nicht nur bei Silikaten vor.

Da ich späterhin hauptsächlich das Verhalten von Eisen und Kieselsäure studiere, will ich anschließend an diesen allgemeinen Überblick hierüber eingehendere Angaben machen.

In den Handbüchern finden sich meistens 3 sogen. „reine“ Ferrisilikate, nämlich: Hisingerit, Chloropal, Anthosiderit. Die Angaben der einzelnen Bücher sind grundverschieden,

[1]) Erdm. J. 101, ausführlicher Auszug in Gmelins Handbuch.
[2]) Erdm. J. 94, 153.
[3]) J. p. Ch. 22, 41.

	nach Dammer	nach Gmelin-Kraut
Hisingerit	$4\,Fe_2O_3,\ 9\,SiO_2,\ 18\,H_2O$	$Fe_2O_3,\ 2\,SiO_2,\ 4\,H_2O$
Chloropal	$Fe_2O_3,\ 3\,SiO_2,\ 5\,H_2O$	
Anthosiderit	$2\,Fe_2O_3,\ 9\,SiO_2,\ 2\,H_2O$	$Fe_2O_3,\ 4\,SiO_2,\ x\,H_2O.$

Die Analysenzahlen zweier Hisingerite:[1])

	a) Hisinger:		b) Kobell:	
Fe_2O_3	78	44,32 %	51,53	50,86 %
SiO_2	62	35,23 %	31,78	31,28 %
H_2O	36	20,45 %	20,00	19,12 %
	176	100	103,31	101,26 %

Anthosiderit:

Fe_2O_3	78	34,09		36,97
SiO_2	124	60,08	theoretisch	58,77
H_2O	9	3,59		4,26
	211	98,60		100.

Man scheint zuweilen angenommen zu haben, daß ein Mineral, so gut wie einen Namen, auch eine molekulare Formel haben müsse und stimmten die Analysenzahlen nicht, so sah man den Rest als Verunreinigung an. So heißt es z. B. vom Hisingerit von Bodenmais, daß er 5,7 % FeO enthielt; dies wurde einfach vom beigemengten Magnetkies abgeleitet.[2]) Von chemischen Verbindungen obiger Zusammensetzung kann nicht die Rede sein.

In Verbindung mit anderen Basen kommt das dreiwertige Eisen in Silikaten häufig in der Natur vor. Z. B. als kieselsaures Eisenoxyduloxyd-

Kronstedit $3\,FeO,\ Fe_2O_3,\ 2\,SiO_2,\ 3\,H_2O,$
Lievrit $(SiO_4)_2,\ (Fe'''(OH),\ Fe_2\,Ca,$
Aegirin $(SiO_3)_2,\ Fe'''\,Na.$

Die Anzahl solcher Silikate ließe sich noch beträcht-

[1]) Nach Gmelin-Kraut.
[2]) Siehe Gmelin-Kraut.

lich vermehren.[1]) Kobell,[2]) der sehr viele untersuchte, hielt solche Eisensilikate für Gemenge konstant zusammengesetzter Silikate und amorpher Kieselerde.

Erwähnen möchte ich auch, daß Ockererden häufig sehr reich an Kieselerde sind.

Anzunehmen, man habe in sogen. Eisensilikaten chemische Verbindungen vor sich, ist schon insofern willkürlich, als man nicht weiß, ob und wieviel Eisen darin kolloidal enthalten ist. — Hierüber könnten Untersuchungen nach der von G. Wiedemann[3]) angegebenen Methode wertvollen Aufschluß ergeben.

Es kommt übrigens das Eisen in seiner Ferroform in den natürlichen Silikaten, wie auch in Schlacken viel häufiger vor, als in der Ferriform. Von ferrisilikathaltigen Schlacken ist in der Literatur nie die Rede.

Außer dem schon früher Gesagten ist über Arbeiten auf wässerigem Wege noch folgendes zu erwähnen.

W. Heldt[4]) gibt an, daß geglühtes und auch frisch gefälltes Eisenoxyd mit Wasserglas übergossen und zwei Monate damit verschlossen stehen gelassen, keine erhärteten Produkte geben; es blieben beide Eisenoxyde unverändert und hatten keine Kieselerde angezogen. Im Gegensatz zu ihm macht Bischoff[5]) die Beobachtung, daß sich kieselsaures Eisen bildet bei Einwirkung von Natriumsilikat auf Eisenhydroxyd. Im Anschluß hieran behauptet er, daß beim steten Auftropfen eisenkarbonathaltigen Wassers auf alkalihaltige Silikate Eisensilikate entständen.[6])

[1]) In Gmelin-Krauts Handbuch ist eine große Anzahl angeführt.

[2]) J. 1848 S. 1186.

[3]) G. Wiedemann, Elektrizität Bd. 3 S. 964. Die Methode gründet sich darauf, daß der Molekularmagnet des kolloid.-gelösten Eisenoxyds nur c. 0,21 von dem der Eisenoxydsalze ist.

[4]) Erdm. J. 1894 S. 153.

[5]) J. 1855 S. 979.

[6]) Es sei hier bemerkt, daß nach Monheim (J. 1848 S. 1187) auf ähnliche Weise ein kristallisiertes Zinksilikat entstehen kann.

Diese Widersprüche gaben mir Veranlassung 3 Versuche anzusetzen, bei welchem Eisenhydroxyd mit Natriumsilikat, Kieselgel und fester Kieselerde in wässeriger Suspension gemischt wurde. Die Flaschen mit den betreffenden Mischungen stehen seit Dezember 1905 und wurden häufig in der Schüttelmaschine geschüttelt.

Das Mischungsverhältnis war:

1. $2\,Fe(OH)_3 + 3\,Na_2SiO_3$
2. $2\,Fe(OH)_3 + 3\,Na_2SiO_3$ (Gel)
3. $2\,Fe(OH)_3 + 3\,Na_2SiO_3$ (feste Kieselerde).

Die mikroskopische Untersuchung ließ erkennen, daß bei 2. und 3. ein Gemenge verschieden stark gefärbter und farbloser Partien (Kieselerde) vorlag. Eine chemische Untersuchung der Reaktionsprodukte soll erst nach Ablauf eines größeren Zeitraumes erfolgen.

Bevor ich nun zu der Betrachtung der Reaktion zwischen Na_2SiO_3 und Eisenchlorid übergehe, stelle ich in den beiden folgenden Kapiteln die Beobachtungen zusammen, welche ich über die dabei verwandten Lösungen im Laufe meiner Arbeit machen konnte.

Über Alkalisilikatlösungen.

In welchem Zustand sich die Kieselsäure in einer wässerigen Natriumsilikatlösung befindet, kann im einzelnen durchaus nicht angegeben werden. Sehr interessante Untersuchungen, z. B. von Kohlrausch[1]) und Hantzsch zeigen, daß wir es mit komplizierten Verhältnissen zu tun haben, deren Deutung bis jetzt noch nicht möglich war; gewiß sind die Lösungen stark hydrolysiert, welche jedoch die Produkte der Hydrolyse sind, kann man nicht

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12 (1893) 773—79.

sagen. Ohne mich auf theoretische Erörterungen einzulassen, will ich einige Beobachtungen und Analysen, welche ich im Laufe meiner Arbeit machte, in Kürze anführen.

Stellt man aus Wasserglas eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung von der empirischen Zusammensetzung Na_2SiO_3 dar, unter Hinzufügung der erforderlichen Menge NaOH, so bildet sich in der trüben Flüssigkeit bekanntlich ein sehr voluminöser Niederschlag. Ein solcher Niederschlag wurde abfiltriert, geglüht und gewogen: Gewicht 0,0984 gr; erhalten aus 12,23 gr Wasserglas; somit nur 0,408 %.

Die qualitative Analyse ergab Gehalt an SiO_2, Na_2O, Fe_2O_4 und Al_2O_3. Die Zusammensetzung des hierbei verwendeten Wasserglases[2]) war — auf Grund mehrerer Analysen —

SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O
27,29 %	11,1 %	0,1 %	0,24 %	61,32 %
Mol.: 1	0,786	0,00138	0,00518	7,509.

Es sind also wesentlich die Fremdstoffe, aber mit Alkali und Kieselsäure, also wohl als Silikate gefällt worden.

Bei meinen quantitativen Untersuchungen ging ich nicht vom Wasserglas aus, sondern stellte mir meine Lösungen aus reiner Kieselerde und Alkali in genau abgemessenen Mengen her.

Dabei kommen zweierlei Arten von Kieselerde zur Verwendung, und ich erhielt dementsprechend auch zweierlei Lösungen von Kieselerde. Die erste Kieselerde war ziemlich stark erhitzt worden und hatte einen Wassergehalt von nur 10,6 %; sie bildete beim Auflösen in der Wärme einen glasigen Kuchen, der sich nur sehr schwer auflöste;

[2]) Das Wasserglas, das sich durch seine Reinheit, besonders geringen Eisengehalt auszeichnete, war mir liebenswürdigerweise von der Firma Henkel u. Cie., Düsseldorf, zur Verfügung gestellt worden.

es bedurfte tagelangen Digerierens. Diese Lösung klärte sich nie, sondern blieb stets stark opaleszierend. Die andere Kieselerde von einem Wassergehalt von 28 % löste sich innerhalb weniger Stunden zu einer klaren Flüssigkeit.

Bei Durchsicht der Literatur über Alkalisilikatlösungen findet man die Angabe,[1]) daß Lösungen von Na_2O, $2SiO_2$ beim Vermischen mit Kaliumsalzen Niederschläge geben, deren Zusammensetzung von dem gegenseitigen Mengenverhältnis abhängt; das analoge gilt von Kaliumsilikat und Natriumsalzen. Jene ausfällende Wirkung des Chlorkaliums auf $Na_2Si_2O_5$lösung zeigt Kochsalz nicht. Wohl aber wirkt Kochsalz ausfällend auf sehr saure Silikate. Der Niederschlag bildet sich in konz. Lösungen sofort, in verdünnten meist erst nach einiger Zeit.[2])

Diese aussalzende Wirkung des Kochsalzes ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Ich begnügte mich mit dem Nachweis — was ja eigentlich selbstverständlich — daß der Niederschlag irgend ein Natriumsilikat und nicht reine Kieselerde sei.

15 gr Wasserglas[3]) wurden verdünnt und mit Kochsalzlösung versetzt, mit dem Niederschlag digeriert, absitzen lassen und filtriert; ein aliquoter Teil des Filtrats titriert: Von 15 gr Wasserglas mit einem Gesamtgehalt von 1,665 gr NaOH fanden sich im Filtrat 0,98 gr NaOH, also im Bodenkörper 0,685 gr.

---

[1]) vgl. Dammer, Gmelin-Kraut II, 1; Lemberg, Geol. Zeitschr. 22, 356.

[2]) Vollhardt (Qualit. Analyse) schreibt: „Mit Ammoniak verbindet sich Kieselsäure nicht; die Auflösung des Wasserglases verhält sich daher gegen Ammonsalze wie gegen Säuren.“ Dies ist nicht richtig; die Löslichkeit der Kieselerde in Ammoniak ist ja eine bekannte Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten; auch dürfte sich NH_4Cl ähnlich dem NaCl verhalten.

[3]) Analyse s. S. 12.

Betreff der Schwermetalle geben die Lehrbücher an, daß damit Niederschläge von Metallsilikaten (Doppelsilikate usw.) entstehen; dies ist richtig. Jedoch wirken sie daneben auch — und das hat man bisher außer acht gelassen — in verschieden starkem Maße aussalzend. Hieraus erklärt sich, daß man z. B. aus Wasserglas mit wenig Eisenchlorid einen weißen,[1]) sehr voluminösen Niederschlag erhält; desgleichen mit andern Salzen. Auch der hohe Alkaligehalt der aus Wasserglas und Metallsalzen vielfach dargestellten Niederschläge mag zum Teil hierauf zurückzuführen sein.

Gab man zu einer synthetischen Na_2SiO_3lösung — dargestellt aus gereinigter Kieselerde und ebensolchem Natriumhydroxyd unter wechselnden äußeren Bedingungen reines Kochsalz, so war anfangs nichts zu merken, allmählich bildete sich eine feinere Trübung, die sich zu Fleckchen verdichtete. In der Hitze (90°) entstand dieselbe sehr rasch, auf der Heizung war oft tagelanges Stehen erforderlich. Die betr. Kölbchen waren mittels Korken, welche gebogene Natronkalkröhrchen trugen, gegen die Kohlensäure der Luft geschützt. Es gelang mir nicht, durch beträchtlichen Überschuß an NaOH die Bildung eines Niederschlags zu hindern. Wurde der Niederschlag abfiltriert und die Flüssigkeit unter weiterem Kochsalzzusatz von neuem erhitzt (auf dicker Asbestplatte auf ca. 80°), so schieden sich nochmals Flöckchen aus, jedoch bedeutend weniger und erst nach viel längerem Erhitzen. Auch ein dritter Kochsalzzusatz brachte nach sehr langem Erhitzen (ca. 90°) noch einen geringen Niederschlag hervor; einen vierten Niederschlag erhielt ich nicht. Um über die quantitativen Verhältnisse unterrichtet zu sein, wurden 250 ccm Na_2SiO_3lösung in obiger Weise behandelt; durch dreimaligen Kochsalzzusatz entstanden die Niederschläge I, II, III.

[1]) Nicht, wie sonst, einen braunen Niederschlag.

Ich versuchte Niederschlag I auszuwaschen und das im Filter befindliche Alkali zu verdrängen, dabei wurde dieser jedoch vom Wasser aufgenommen und fiel im Filtrat wieder aus. Er wurde wieder aufs Filter gebracht, die andern Niederschläge blieben unausgewaschen.

Niederschlag I, II (geglüht) 0,0701 gr darin 0,0173 gr SiO_2
„ III „ 0,0266 „ „ 0,0074 „ „

Sa. 0,0967 gr darin 0,0220 gr SiO_2

erhalten aus 3,05 gr Na_2SiO_3 mit einem Gehalt von 1,505 gr SiO_2.

Die ausgeschiedene Kieselerde betrug also 1,52 % der angewandten. Die qualitative Untersuchung ergab, das Vorhandensein von Eisen;[1]) Tonerde konnte nicht nachgewiesen werden.[2])

Ein Niederschlag, welcher sich in 2 Litern einer mit Kochsalz versetzten $^1/_{10}$ molekularen Na_2SiO_3lösung gebildet hatte, wurde gleichfalls abfiltrirt, auf dem Filter mit heißer Salzsäure ausgewaschen. Es blieb ungelöst:

0,0117 gr SiO_2
im Filtrat 0,0008 „ „
und 0,0034 „ Fe_2O_3 (mit etwas SiO_2 gemengt)

Sa. 0,0159 gr.

Die Menge dieser Niederschläge ist also nur klein, wiewohl das Aussehen ein voluminöses ist. Es wurde schon erwähnt, daß auch bei andauerndem Erwärmen einer entsprechend verschlossenen Na_2SiO_3lösung sich ein minimaler Niederschlag bildet. In Parallelversuchen wurden zwei solcher Niederschläge dargestellt und abfiltrirt; von den Filtraten das eine mit Kochsalz versetzt. Dieses

[1]) Nur in ganz geringer Menge.

[2]) vgl. mit diesen Angaben das im Kapitel über $FeCl_3 + Na_2SiO_3$ Gesagte, bes. d. Verhalten der stark eisenhaltigen sauren- und alkalischen Silikatlösungen.

zeigte nach kurzer Zeit einen Niederschlag, das andere auch nach andauerndem Erwärmen nicht mehr.

Das Entstehen dieser Niederschläge ist mir unklar. Da sie aber Eisen enthalten, werden augenscheinlich eisenhaltige Bestandteile ausgeschieden, aber in verschiedener Menge, je nachdem man

a) nur erhitzt, oder

b) außerdem Kochsalz zusetzt.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß durch die Natronlauge oder das Kochsalz — wiewohl beide möglichst gereinigt waren — geringe Mengen von Verunreinigungen in die Lösung kamen, welche mit den Bestandteilen der Na_2SiO_3lösung in der Kälte lösliche, in der Hitze unlöslich werdende Silikate bildeten.

Beim technischen Wasserglas kommt noch ein Gehalt an Karbonaten in Betracht, wie denn der Einfluß der Kohlensäure der Luft auf die Vorgänge, namentlich bei sauren Alkalisilikaten ein besonderes Studium erfordert.

Genauere Feststellungen über die Verhältnisse bei Na_2SiO_3lösungen wurden, abgesehen von ganz reiner Kieselerde eine aus reinem metallischen Natrium dargestellte, eisen- und tonerdefreie Natronlauge erfordern. Abgesehen davon, daß diese Materialien, besonders die reine, nach Kuster[1]) zu bereitende Lauge zur Zeit nicht in genügender Menge zur Verfügung stand, liegt dies nicht im Plane meiner Arbeit; für jetzt genüge es, auf diese Verhältnisse hingewiesen zu haben.

Über Eisenchloridlösungen.

Wie bei einer wässerigen Natriumsilikatlösung haben wir auch bei Eisenchloridlösungen komplizierte Verhältnisse vor uns infolge weitgehender hydrolytischer Zer-

[1]) C. r. 140, 310—12; Ch. C. 1905 I S. 721.

setzung. Schon die wenig klaren Angaben der Handbücher über die basischen Eisensalze zeigen, daß es hier noch mancherlei aufzuklären gibt.

Neuerdings hat besonders Nicolardot umfangreiche Untersuchungen über den Gegenstand veröffentlicht, in denen ein reiches Beobachtungsmaterial niedergelegt ist, ohne das aber schon eine erschöpfende Erklärung der Beobachtungen möglich wäre. Sie zeigen indessen deutlich, daß Ferrisalzlösungen auf Veränderungen der äußeren Umstände ungewöhnlich empfindlich und mannigfaltig negieren.

Es ist bekannt, daß in einer Eisenchloridlösung, die längere Zeit stand, sich ein Niederschlag zu Boden setzt; es ist ferner bekannt, daß mit der Änderung von Temperatur, Konzentration und Säuregehalt die Zusammensetzung einer solchen Lösung wesentlich wechselt, da dabei häufig Niederschläge entstehen. Im Laufe meiner Arbeit hatte ich zuweilen Gelegenheit, die Bildung solcher Bodenkörper zu beobachten, und war bemüht, ihre Bildungsbedingungen etwas aufzuklären.

Erhitzt man eine annähernd $^1/_{10}$ molekulare Eisenchloridlösung, dargestellt aus dem Handelsprodukt, so bildet sich bei ungefähr 86° ein feinpulviger Niederschlag, dessen Menge sich beim Kochen der Lösung beträchtlich vermehrt. Läßt man die Temperatur nicht so hoch steigen, so entsteht der Niederschlag erst bedeutend später. Auf der Dampfheizung (ca. 48°) konnte eine solche Lösung ca. 24 Stunden stehen ohne sich zu trüben oder einen Niederschlag abzusetzen. Hingegen erhielt man ihn schon bei dieser Temperatur nach ca. 24 Stunden, wenn man die betr. Lösung (100 ccm) mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt hatte. Erhitzt man in einem Parallelversuch Eisenchloridlösung in ziemlich starker Konzentration, z. B. fünffach normal neben einer $^1/_{10}$ molekularen

Lösung, so zeigt sich auch bei dieser Temperatur die konzentrierte Lösung haltbarer als die verdünntere.

Eine quantitative Analyse des Handelsproduktes, welche daraufhin von Herrn cand. chem. Schweizer ausgeführt wurde, zeigte nun, daß dies nicht der Formel $FeCl_3$ entsprach, daß vielmehr im Grammmol des festen Salzes sich nur 103,6 gr Cl fanden, statt wie erforderlich 106,3 gr. Dieselbe Erscheinung fand Herr Schweizer bei andern Präparaten. Statt des Verhältnisses:

1 Fe: 3 Cl, ergab sich

1. bei dem Eisenchlorid des Laboratoriums: 1 Fe: 2,912 Cl
2. bei reinem kryst. Eisenchlorid v. Kahlbaum: 1 Fe: 2,955 Cl
3. bei sublimiertem Eisenchlorid: 1 Fe: 2,940 Cl.

Um zu prüfen, wie sich eine Lösung verhielt, bei welcher die Komponenten im äquivalenten Verhältnis stehen, wurde die fehlende Menge Cl ergänzt, und es zeigte sich nun, daß nach ca. 12 h stehen bei ca. 60° wiederum jener feinpulvrige Niederschlag sich bildete, ferner, daß die Verdünnung von größerem Einfluß als der erwähnte Säurezusatz, denn eine $^1/_1$ molekulare Lösung des Handelsproduktes blieb bedeutend länger klar, als eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung, bei welcher die fehlende Menge Cl ergänzt war.

Um einen durch Erhitzen entstandenen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen, war ein sehr bedeutender Überschuß an Säure und lang andauerndes Kochen erforderlich.

Gefördert wird die Bildung solcher Niederschläge durch Kochsalzzusatz. In Lösungen, welche ohne Natriumchlorid bei der betr. Temperatur und Konzentration keine Bodenkörper absetzten, entstanden solche unter sonst gleichen Bedingungen infolge der aussalzenden Wirkung des Kochsalzes. Auch mit Salzsäure ließ sich ein Niederschlag hervorrufen; er entstand durch Zugabe von 20 ccm $^1/_1$ normale Salzsäure zu einer bei 90° sich eben trübenden

$^1/_{10}$ molekularen Lösung des Handelsproduktes. Dieser Niederschlag löste sich erst nach andauerndem Kochen wieder. Ein von Anfang an hinzugefügter Überschuß an Säure verhinderte naturgemäß eine solche Wirkung.

Man ersieht hieraus, daß bei der Hydrolyse irgend ein basisches Produkt durch eine nicht umkehrbare Reaktion entstanden ist, da es durch Salzsäurezusatz gefällt wird.

Die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Natriumsilikat.

Die in den vorgehenden Kapiteln geschilderten Verhältnisse bedingen es, daß die Reaktion nicht nach einem einfachen Formelschema verläuft, besonders infolge des Vorhandenseins von Kolloiden.

Die zur Verwendung kommenden Lösungen wurden auf folgende Weise dargestellt:

1. Eisenchloridlösung.

Der Eisengehalt einer annähernd $^1/_1$ molekularen Lösung wurde genau bestimmt und hiervon die entsprechende Menge zu 1 Liter $^1/_{10}$ molekularer Lösung verdünnt.

2. Die Natriumsilikatlösung.

Die berechnete Menge Kieselerde wurde genau abgewogen und in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst. Anfangs wurde gereinigtes Stangennatron benutzt, für die später folgenden Versuche wurde eine $^{10}/_1$ normale Lösung desselben nochmals mittels $Sr(OH)_2$ nach Ludewig gereinigt. Die Verdünnung geschah mittels ausgekochtem Wasser. Die Titration der Silikatlösung erfolgte unter Verwendung von Metylorange als Indikator Um auch bei Siedetemperatur arbeiten zu können, wurde die Eisenchloridlösung mit Salzsäure versetzt (20 ccm $^1/_1$ normal zu

100 ccm Lösung) und zur Na_2SiO_3lösung natürlich eine äquivalente Menge Natronlauge gefügt. Übrigens ließ ich jedesmal die Eisenlösung kurz aufkochen und — falls die Umsetzung bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde — wieder abkühlen. Waren die Flüssigkeiten nach erfolgter Reaktion sauer, so setzte ich Natronlauge zu, bis Lakmuspapier nicht mehr gerötet wurde. Wie sich später herausstellte, war das Eintreten neutraler Reaktion kein scharfes Kriterium.

Die Niederschläge hatten flockige Beschaffenheit und waren bei Zimmertemperatur von hellbrauner, in der Siedehitze von dunkelbrauner Farbe.

Die Filtrate waren meist getrübt durch Kieselsäure, das zuweilen auch Spuren von Eisen enthielt. Die trüben Filtrate setzten bald, die klaren erst nach längerem Stehen einen Niederschlag am Boden ab.

Meist wurden vier Umsetzungen nebeneinander zu gleicher Zeit vorgenommen, nämlich:

1. Eisenchlorid zu Natriumsilikat } Zimmertemperatur
2. Natriumsilikat zu Eisenchlorid }
3. Eisenchlorid zu Natriumsilikat } Siedetemperatur.
4. Natriumsilikat zu Eisenchlorid }

Da von bekannten Lösungen ausgegangen war, konnte ich mich in einzelnen Fällen mit der Untersuchung der Filtrate begnügen, meistens jedoch wurden auch die Bodenkörper untersucht, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich (s. Tabelle S. 21 u. 22).

Bei den einzelnen Reihen wurden stets gleiche Mengen angewandt (100 ccm der Eisenchloridlösung und 150 ccm der Natriumsilikatlösung), aber die Versuchsbedingungen geändert, um deren Einfluß kennen zu lernen.

Bei den Versuchen der Reihe I und II erfolgte die Filtration kurz nach der Umsetzung, die Filtrate waren verschieden stark getrübt. Im Gegensatz zu 1 und 2

Bodenkörper

Tabelle A.

Nr.	Angewandt	Gefunden			Angewandt	Gefunden												Sa.
		H_2O				SiO_2			Fe_2O_3			Na_2O			Cl			
	g	g	%	Mol.	g	g	%	Mol.	g	%	Mol.	g	%	Mol.	g	%	Mol.	%
I II	Bodenkörper nicht analysiert																	
III 1			11,37	0,976			39,35	1		45,48	0,4345		2,80	0,0784		1,3	0,115	100,30
III 2			13,10	1,194			36,65	1		46,27	0,4756		2,76	0,0919		1,38	0,106	100,16
III 3			10,95	0,925			39,55	1		46,63	0,4443		2,82	0,0690		1,6	0,112	100,63
III 4			12,54	1,11			37,71	1		47,76	0,4771		2,32	0,0706		1,5	0,116	101,88
IV 1	Bodenkörper nicht analysiert																	
IV 2	0,2823	0,0642	22,74	2,15	0,3123	0,110	35,22	1	0,1201	38,45	0,411	0,0248	3,46	0,09	Cl fand sich in allen nur in sehr geringer Menge und wurden keine quantit. Best. ausgeführt			
IV 3	0,3071	0,0830	27,04	2,831	0,2546	0,0810	31,81	1	0,0960	37,71	0,446	0,0085	3,34	0,1018				
IV 4	Bodenkörper nicht analysiert																	
V 1	0,1314	0,0250	19,03	1,90	0,2750	0,0920	33,45	1	0,1181	42,95	0,803	0,0128	4,68	0,267				
V 2	0,1787	0,0446	24,96	2,69	0,1943	0,0602	30,99	1	0,0774	39,83	0,804	0,0079	4,11	0,213				
V 3	0,2021	0,0491	25,29		0,2538	0,0759	29,91	1	0,105	41,36	0,865	0,0096	3,57	0,214				
V 4	0,1399	0,0309	22,09	2,32	0,2760	0,0876	31,74	1	0,1132	41,02	0,799	0,01216	4,43	0,235				

Bodenkörper (Fortsetzung von Tabelle A)

Nr.	Angewandt	Gefunden			Angewandt	Gefunden								Angewandt	Gefunden		
		H_2O				SiO_2			Fe_2O_3			Na_2O			Cl		
	g	g	%	Mol.	g	g	%	Mol.	g	%	Mol.	g	%	Mol.	g	g	%	Mol.
VI 1	0,1004	0,0252	25,10		0,2168	0,0654	30,18		0,0874	40,31		0,0117	5,4					
VI 2	Bodenkörper nicht analysiert																	
VI 3					0,3129	0,0778	30,62		0,1304	41,76		0,0112	3,57					
VI 4					0,2241	0,0860	38,37		0,0850	37,93		0,0090	4,02					
VII 1	Bodenkörper nicht analysiert																	
VII 2	0,2003	0,0430	21,47		0,2286	0,0748	32,72		0,0865	37,84		0,0204	8,94		0,1283	0,003	2,18	
VIII 1	0,4565	0,1530	(33,51)		0,4906	0,1295	26,39	1	0,0909	18,53	0,2646	0,0772	15,74	0,5782	0,4580	0,0475	10,37	0,666
VIII 2	Bodenkörper nicht analysiert																	

Laugen.

Tabelle B

Nr.	Reihe I		II		III		IV		V		VI		VII	
	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
1	0,2515	0,019	0,1170	0,0190	—	—	0,1760	Spur.	0,2410		0,2200		0,0710	0,0535
2	0,1730	0,025	0,1237	—	0,2677		0,2320	0,0045	0,2290	nur in	0,2920	nur in	0,1890	0,0075
3	0,1885	0,0265	0,1145	0,0110	0,1580	0,0025	0,1580	0,0030	0,2480	Spuren	0,2545	Spuren		
4	0,1655	0,0505	—	—	0,2642	0,0040	0,2145	0,0031	0,2405		0,0545			

wurde bei allen folgenden Versuchen durch gehärtete Filter abgenutscht, die anfangs trübe Flüssigkeit stets nochmals auf die Nutsche gegeben und so Filtrate von beschriebener Beschaffenheit erhalten. Bei den Umsetzungen der Reihe IV war nur die Eisenchloridlösung erhitzt worden, die Natriumsilikatlösung hatte Zimmertemperatur. Im Gegensatz hierzu wurden bei Reihe V sämtliche Flüssigkeiten in der Siedehitze zusammengegeben. Aus den bis dahin angegebenen Zahlen folgte, daß zwar im großen und ganzen die Reaktionen im gleichen Sinne verlaufen sind, daß aber im einzelnen durchaus keine Übereinstimmung bei Parallelversuchen herrschte und die Resultate daher nicht reproduzierbar waren. Daher ließ sich auch nichts Bestimmtes über den Einfluß sagen, den die Reihenfolge beim Mischen oder die Temperatur dabei auf die Reaktion ausübte. Im allgemeinen ist der Kieselsäuregehalt der in der Siedehitze enthaltenen Filtrate größer als der bei Zimmertemperatur erhaltenen:

Durchschnitt: Siedehitze ca. 27,9 %
„ Zimmertemp. ca. 22,2 % } der angew. Kieselerde.

Es folgen nun Versuche, welche den Einfluß des Auswaschens und der Zeit anzeigen sollten (VI und VII), in der Hoffnung, so die Versuchsbedingungen näher einzugrenzen.

VI, 1. bei Zimmertemp. gefällt und gewaschen (1 mal)
2. in der Siedehitze „ „ „ (1 mal)
3. bei Zimmertemp. „ über Nacht gestanden
4. in der Siedehitze „ „ „ „

Ein merklicher Einfluß des Auswaschens zeigt sich nur bei dem heiß ausgewaschenen Präparat; der Kieselsäuregehalt ist der höchste sämtlicher unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Filtrate. Auffallend ist der Einfluß der Zeit bei VI, 4; der Kieselerdegehalt des Filtrates ist sehr gering, der des Bodenkörpers gestiegen. Diese Beobachtung wurde durch zwei weitere Versuche kon-

trolliert (VII). VII, 1 war neutral, VII, 2 alkalisch gemacht worden. Beide Präparate blieben über Weihnachten unter der Lauge stehen. Der Kieselerdegehalt des alkalischen Filtrates entspricht dem Durchschnitt, im neutralen findet sich auffallend wenig Kieselsäure, analog wie bei VI, 4. Es war also Kieselerde aus der Lösung in den Bodenkörper übergegangen. Diese Abscheidung von Kieselgel war bei längerem Stehen der Filtrate auch sonst beobachtet worden, und zwar entstand, wie schon erwähnt,[1]) der Niederschlag um so rascher, je trüber die Flüssigkeit war.

Die bisherigen Umsetzungen waren vorgenommen im Verhältnis 3 $Na_2 SiO_3 + 2 Fe Cl_3$, bei den Versuchen von Reihe VIII nahm ich auf die gleiche Menge Eisenchlorid die doppelte Menge Natriumsilikat, also $3 Na_2 SiO_3 + 1 Fe Cl_3$. Die Niederschläge wurden nur trocken gesaugt, nicht gewaschen, enthielten viel freies Alkali und waren infolgedessen hygroskopischer als die andern Präparate; die Filtrate reagierten natürlich alkalisch.

Die Niederschläge all dieser Umsetzungen trockneten zu amorphen, festen ockergelben (VIII) bis dunkelbraunen Stücken ein, welche gepulvert unseren verschiedenen Erdfarben sehr ähnlich sind; die Deckkraft der Präparate ist nur eine geringe.

Der Wassergehalt der bei Zimmertemperatur entstandenen, helleren Produkte war größer als der in der Siedehitze gefällten.

z. B. Siedehitze 22,54 % H_2O; Zimmertemp. 17,2 % H_2O
oder „ 25,4 % H_2O; „ 21,01 % H_2O

Die Unregelmäßigkeiten im Wassergehalt der Präparate, welche die Tabelle zu erkennen gibt, haben ihren Grund darin, daß anfangs in Trockenschränken getrocknet wurde, deren Temperatur nicht gut konstant gehalten werden

[1]) vgl. S. 20.

konnte. Die getrockneten Präparate nahmen an der Luft bei längerem Stehen nur einen Teil des verlorenen Wassers wieder auf.

Z. B. 0,0957 g bei ca. 100° getrocknet nahmen innerhalb 8 Tagen 0,0051 g Wasser auf: = 5,32%; der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz betrug 24,4%, der Wassergehalt der bei 100° getrockneten Substanz 13,4%. Über Wasser aufbewahrt, absorbierten die Präparate mehr als ihr eigenes Gewicht an Wasser.

z. B. 0,0957 g Subst. absorbierten 0,1003 g H_2O
0,2032 g „ „ 0,2050 g H_2O

Der Grund hierfür dürfte in dem Alkaligehalt der Präparate zu suchen sein. Eine Farbenabänderung war mit dieser Wasseraufnahme nicht verbunden, jedoch bildete sich aus dem Pulver eine fest zusammenhängende Masse.[1])

Beim Trocknen über Schwefelsäure hatte ich bei dem im Verhältnis 2 $FeCl_3$ + 3 Na_2SiO_3 dargestellten Präparaten eine wesentliche Farbenänderung nicht wahrnehmen können, wohl aber zeigte sich ein Dunklerwerden bei den ganz hellen, im Verhältnis 1 $FeCl_3$ zu 3 Na_2SiO_2 dargestellten.

Betreff der Wasserbestimmungen durch Glühen ist zu bemerken, daß bei heftigem Glühen NaCl, NaOH oder $FeCl_3$ — welche in geringen Mengen vorhanden waren — flüchtig wurden und die Wasserbestimmungen der betr. Präparate daher einer Korrektur bedürfen. Einen Vergleich des Wasserverlustes über Schwefelsäure und im Wassertrockenschrank gestatten die folgenden mit 2 Präparaten ausgeführten Versuche.

1. Wasserverlust des lufttrockenen Präparats beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz.

---

[1]) vgl. die Beobachtung Heldts und Bischoffs S. 13.

2. Wasserverlust des 10 Tage über Schwefelsäure getrockneten Präparats beim Glühen bis zur Konstanz.

3. Wasserverlust des 10 Tage im Wassertrockenschrank getrockneten Präparats beim Glühen bis zur Konstanz.

Präparat I

	1. lufttrocken	2. über H_2SO_4 getrocknet
angew. Subst.	0,2003 g	0,2510 g
Wassergehalt in g	0,0428	0,0214
Wassergehalt in %	21,4	8,5

3. im Trockenschrank getrocknet

angew. Subst.	0,2291 g
Wassergehalt in g	0,0258
Wassergehalt in %	11,2

Präparat II

	1. lufttrocken	2. über H_2SO_4 getrocknet
angew. Subst.	0,1758 g	0,2110 g
Wassergehalt in g	0,0430	0,0275
Wassergehalt in %	24,4	12,9

3. im Trockenschrank getrocknet

angew. Subst.	0,1657 g
Wassergehalt in g	0,0222
Wassergehalt in %	13,4

Zu diesen Bestimmungen kam noch eine solche, bei welcher ich von der lufttrockenen Substanz ausging und den Wasserverlust feststellte

1. durch Glühen; 2. über Schwefelsäure; 3. im Wassertrockenschrank.

	1. Verslust beim Glühen	2. Verlust über Schwefelsäure
angew. Subst.	0,2945 g	0,2078 g
Wasserverl. in g	0,0460	0,0338
Wasserverl. in %	22,5	16,26

3. Verlust im Wassertrockenschrank

angew. Subst.	0,2005 g
Wasserverl. in g	0,0276
Wasserverl. in %	15,39

Den allmählichen Fortgang des Wassers über Schwefelsäure zeigen die folgenden Wägungszahlen:

lufttrocken	13,5342 g		(Substanz u. Tiegel)	
nach 2 Tagen	13,5158 g	= 0,0184 g	Wasserabnahme	
„ 2 „	13,5038 g	= 0,0120 g	„	„
„ 3 „	13,5012 g	= 0,0026 g	„	„
„ 3 „	13,5004 g	= 0,0008 g	„	„
„ 8 „	13,4991 g	= 0,0013 g	„	„
„ 8 „	13,4992 g	= — g	„	„
Sa. n. 26 Tagen		0,0351 g	Wasserabnahme	

Auch von einem ganz hellen Produkt (im Verhältnis $1\,FeCl_3$ zu $3\,Na_2SiO_3$ dargestellt) seien einige Wasserbestimmungen angeführt:

1. Wassergeh. d. Restbestimmung 30,51 %

2. Verlust über Schwefelsäure

angew. Subst.	0,1667 g
Wasserverl. in g	0,0352
Wasserverl. in %	21,2

3. Wasserverlust im Wassertrockenschrank

angew. Subst.	0,2032 g
Wasserverl. in g	0,0460
Wasserverl. in %	22,6

Nachdem die bisherigen Untersuchungen nicht zur Aufklärung der eigentümlichen Verschiedenheiten geführt hatten, wie sie sich namentlich bei Vergleich der Einzelheiten zeigen, gaben die inzwischen gemachten Beobachtungen über Eisenchlorid[1]) Anlaß zu neuen Versuchen, die nun näheren Aufschluß brachten. Es hatte sich ja ergeben, daß mein Eisenchlorid weniger Chlor enthielt, als dem

[1]) s. Kap. über Eisenchlorid.

molekularen Verhältnis entspricht. Eigentlich hätte infolgedessen ein Überschuß an Natronlauge zur Geltung kommen müssen. Dies war aber nicht der Fall gewesen. Vielmehr zeigten die Umsetzungsflüssigkeiten saure Reaktion und hatten mich zur Zugabe von Natronlauge bis zu neutraler Reaktion veranlaßt.

Von jetzt ab unterblieb das Neutralisieren, um dadurch einen Einblick in die Absorptionsverhältnisse zu gewinnen. Eisenchloridlösung und Natriumsilikatlösung wurden genau analysiert, auch blieb die Umsetzungsflüssigkeit, bevor sie aufs Filter — nicht mehr auf die Nutsche — kam, 15—20 Stunden stehen. Da die Eisenchloridlösung überschüssige Salzsäure enthielt, wurde der Natriumsilikatlösung vor jedem Versuch die entsprechende Menge Natronlauge zugefügt. Ich bemerke hierbei, daß ich die $^1/_{10}$ normalen Lösungen von $AgNO_3$, HCl und $NaOH_3$ genau untereinander verglichen hatte.

Die im Verhältnis $3\,Na_2SiO_3 + 2\,FeCl$ vorgenommenen 4 Umsetzungen waren bei Zimmertemperatur vorgenommen worden.

I. Eisenchlorid zu Natriumsilikat
II. Eisenchlorid „ „
} filtriert

III. Natriumsilikat zu Eisenchlorid filtriert
IV. Eisenchlorid zu Natriumsilikat genutscht.

Die braunen Umsetzungsflüssigkeiten zeigten stets saure Reaktion, trotzdem doch äquivalente Mengen angewandt waren. Es setzten sich braune Niederschläge ab, ohne daß die Flüssigkeiten klar wurden. Die Filtrate liefen anfangs trüb durch, nach ungefähr 15 Minuten jedoch lief eine kristallklare, goldgelbe Flüssigkeit durchs Filter. Es zeigte sich deutlich, daß es sich nicht eigentlich um eine Wirkung des Filters, sondern um eine solche der sich auf demselben ansammelnden Gelschicht handelt.[1])

[1]) Die Filtration dauerte meistens 1—3 Tage.

So ergab sich z. B., daß selbst ein gehärtetes Filter auf der Nutsche den Niederschlag nicht zurückzuhalten vermag, wenn man zuerst ansaugt und dann die Flüssigkeit aufgibt; läßt man hingegen den Niederschlag auf dem Filter absitzen und saugt dann an, so bildet sich allmählich eine Gelschicht, welche, sobald sie fest genug ist, die Bildung eines vollkommen klaren Filtrates bewirkt. Man konnte beobachten, daß das Filtrat um so rascher klar wurde, je kleiner das Filter, je rascher also eine entsprechende Gelschicht sich gebildet hatte und je größer andererseits die Menge des Niederschlages war. Man kann den Vorgang als eine Art Dialyse auffassen, bei welcher ein Teil der Kolloide zurückgehalten wird, während die andere Flüssigkeit durchläuft. Bemerkenswert ist dabei, daß in dieser durchgelaufenen Flüssigkeit noch Kolloide enthalten zu sein scheinen, wie aus den merkwürdigen Eigenschaften dieser Lösungen hervorgeht. Auch bei der eigentlichen Dialyse geht ja, namentlich anfangs stets etwas Kolloid durch die Membran.

Die Niederschläge ergaben beim Trocknen gelbbraune, zum Teil durchscheinende hornartige Stückchen.

Die goldgelben Filtrate wurden auf 500 ccm aufgefüllt und damit die folgenden Untersuchungen vorgenommen.

1. quantitative Analyse
2. Veränderung beim Erwärmen
3. „ „ Kochen
4. Aussalzen durch Glaubersalz
5. Verhalten beim Neutralisieren (Absorption).

ad 1. Quantitative Analyse.

Die in der Tabelle C enthaltenen Zahlen sind bereits auf das Gesamtfiltrat umgerechnet, d. h. es wurden die Analysenzahlen des analysierten fünften Teiles mit 5 multipliziert.

Vergleichshalber sei hier bemerkt, daß bei den früher untersuchten Filtraten die Menge der Kieselerde zwischen

13 und 30 % schwankte, während Eisen sich nur in Spuren fand. Demnach wird durch Alkalizusatz ganz besonders das Eisen in steigendem Maße gefällt, aber zugleich mit Kieselerde, also wohl als alkalihaltiges Eisensilikat.

Auch diesmal läßt sich aus den Analysen ein Unterschied, bedingt durch die Variation des Zusammengießens der Komponenten, nicht konstatieren. Daß äußere Umstände von wesentlichem Einfluß, zeigt sich darin, daß Filtrat IV — welches durch kräftiges Abnutschen erhalten war — die höchsten Zahlen für Kieselerde und Eisen aufweist.

ad 2. Wurde das Filtrat erwärmt,[1]) z. B. auf der Dampfheizung, so ging der goldgelbe Ton allmählich in rotbraun über, ähnlich wie ja auch eine Eisenchloridlösung beim Erwärmen über der Flamme dunkler wird. Jene Lösung blieb aber klar, auch nach tagelangem Stehen bei höherer Temperatur (ca. 50°), während eine Eisenchloridlösung bei längerem Stehen auf der Heizung trüb wird und ein basisches Produkt abscheidet. – Während ferner eine Eisenchloridlösung — deren Farbenänderung übrigens bedeutend schwächer — beim Erkalten wieder hell wird, behielt diese Lösung ihre Farbe beim Erkalten bei und war auch nach Monaten kein Rückgang wahrzunehmen. Der färbende Bestandteil war somit in eine andere Modifikation übergegangen.

ad 3. Ließ man ein Filtrat längere Zeit (30 Min.) kochen und dann absetzen, so erhielt man eine klare Flüssigkeit und einen braunen flockigen Niederschlag: 100 ccm von Filtrat II wurden in dieser Weise behandelt, der Niederschlag abfiltriert; die Analyse des Filtrates ergab:

0,0480 g SiO_2 und 0,0035 g Fe_2O_3;

---

[1]) In geschlossenem Gefäß.

Tabelle C.

Nr.	SiO_2		% der angewandt. Menge	Fe_2O_3		% der angewandt. Menge	Na_2O		% der angewandt. Menge	Cl.		% der angewandt. Menge	Gesamtgeh. d. Filtrates an $SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O + Cl$
	g	Mol.		g	Mol.		g	Mol.		g	Mol.		
I	0,330	1	36,55	0,1651	—	29,53	—	—	—	1,161	—	95,8	—
II	0,310	1	34,33	0,2055	0,2497	25,74	0,9105	2,848	86,05	1,150	6,293	95,0	2,5760
III	0,3390	1	37,54	0,2330	0,2589	29,09	0,9470	2,708	89,51	1,164	5,823	96,1	2,6830
IV	0,3525	1	39,03	0,2590	0,2768	32,41	0,9830	2,703	92,91	1,157	5,5	95,5	2,7515

Die molekulare Berechnung hat als Grundlage die in der letzten Kolumne angegebenen Zahlen. — Die prozentualen Angaben beziehen sich nicht hierauf, sie geben vielmehr an, welcher Teil der angewandten Kieselerde (z. B.) ins Filtrat überging.

der Gehalt der in dieser Weise behandelten Flüssigkeit hatte betragen:

0,0620 g SiO_2 und 0,0411 g Fe_2O_3.

Hiervon fanden sich also im Filtrat:

77,4% SiO_2 und 8,51% Fe_2O_3.

Rechnet man diese Zahlen auf Mole um, so erhält man folgendes Bild:

1. Die Lösung vor dem Kochen: 1 SiO_2 : 0,249 Fe_2O_3
„ „ nach „ „ 1 SiO_2 : 0,041 Fe_2O_3
Der Niederschlag: 1 SiO_2 : 1,21 Fe_2O_3

Es wurde somit hauptsächlich das Eisen gefällt.

ad 4. Versetzt man 50 ccm der gleichen Lösung bei Zimmertemperatur mit 10 g Na_2SO_4 + 10H_2O, so reichert sich im Laufe einiger Tage ein voluminöser Niederschlag an, die Flüssigkeit bleibt schwach gelb gefärbt. Bedeutend rascher bildet sich dieser Niederschlag bei höherer Temperatur, z. B. auf der Dampfheizung. Die über diesem Niederschlag stehende Flüssigkeit wurde nach wenigen Tagen farblos. — Das in der Wärme gewonnene Filtrat zeigte einen Gehalt von 0,0291 g SiO_2 und 0,0069 g Fe_2O_3, die Analyse des anderen Filtrates, nach mehrwöchentlichem Stehen vorgenommen, ergab:

0,0277 g SiO_2 und 0,0065 g Fe_2O_3

bei einem ursprünglichen Gehalt der Flüssigkeit an 0,0310 gr SiO_2 u. 0,0206 gr Fe_2O_3. Die Zahlen der Parallelversuche stehen sich sehr nahe und ergibt sich kein wesentlicher Unterschied.

Prozentual betragen die bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Mengen Kieselerde und Eisenoxyd:

10,64% SiO_2 und 68,44% Fe_2O_3

von den in der goldgelben Flüssigkeit II enthaltenen Mengen jedes dieser Stoffe. — Gelöst blieben somit

89,36% Kieselerde und 31,56% Eisenoxyd.

Die molekulare Umrechnung ergibt:

Lösung vor dem Kochen	1 SiO_2 : 0,249	Fe_2O_3
Lösung nach dem Kochen	1 SiO_2 : 0,135	Fe_2O_3
Niederschlag	1 SiO_2 : 2,22	Fe_2O_3

Man kann ersehen, daß durch Kochen mehr Kieselerde, besonders aber weit mehr Eisen ausgefällt wird als durch Aussalzen.

ad 5. Beachtenswerte Erscheinungen zeigten sich beim Neutralisieren der Lösungen. Wie aus den später folgenden Zahlen ersichtlich, waren dazu nicht unbeträchtliche Mengen Natronlauge erforderlich. Bei steigendem Laugenzusatz trübte sich die Lösung; die Trübung verdichtete sich zu Flocken und sobald die Flüssigkeit streng neutral war, fand eine Trennung in Bodenkörper und eine klare Flüssigkeit statt. — Dies schien mir das beste Zeichen der eingetretenen Neutralität zu sein. Bevor dieser Punkt erreicht war, konnte man im Zweifel sein, ob die Lösung noch schwachsauer oder schon neutral. Überhaupt war die Erkennung des Umschlages, besonders von neutral in alkalisch, undeutlich bei diesen Lösungen. Methylorange gibt Mischfarben mit der goldgelben Flüssigkeit. Phenolphtalein färbt die neutralen Lösungen violett, welche Farbe mit steigendem Alkalizusatz allmählich in Rot übergeht, noch bevor Curcuma alkalische Reaktion anzeigt. Verhältnismäßig am besten bewährte sich Curcuma.

Für alle vier Lösungen wurde zunächst die bis zum Eintritt der Neutralität erforderliche Menge Natronlauge festgesetzt:

Filtrat I 50 ccm mit einem Gehalt von 0,0330 g SiO_2 u. 0,0236 g Fe_2O_3 verbrauchten 0,012 g NaOH; was für d. Gesamtlösung 0,112 g NaOH ausmacht

„ II 50 ccm mit 0,0310 g SiO_2; 0,0105 g Fe_2O_3 verbrauchten 0,0002 g NaOH;
= 0,092 g für die Gesamtlösung.

Filtrat III 50 ccm mit 0,0339 g SiO_2 0,0233 g Fe_2O_3
verbrauchten 0,0116 g NaOH
= 0,116 g f. d. Gesamtlösung.

„ IV 50 ccm mit 0,03525 g SiO_2 0,02590 g Fe_2O_3
verbrauchten 0,0128 g NaOH
= 0,126 g f. d. Gesamtlösung.

Ein Rückgang der neutralen Reaktion wurde nicht wahrgenommen.

Wie schon früher beobachtet worden war, konnte auch hier zu den neutral gemachten Umsetzungsflüssigkeiten noch eine beträchtliche Menge Natronlauge zugegeben werden, ohne daß alkalische Reaktion eintrat. Ließ man die alkalisch gemachten Flüssigkeiten über Nacht im geschlossenen Gefäß stehen, so war am andern Morgen die alkalische Reaktion verschwunden. Bei vorsichtigem Alkalizusatz zeigt sich diese Erscheinung zuweilen zwei- bis dreimal.

Die besprochene Schwierigkeit, den Umschlag in der Reaktion genau zu erkennen, erschwerte die quantitative Untersuchung der Verhältnisse. Immerhin seien einige Zahlen angeführt.

50 ccm von Flüssigk. II erforderten 2,3 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH bis zu neutraler Reaktion
hierzu bis zu alkalischer Reaktion 1,4 ccm „ „ „
25 ccm von Flüssigk. III erforderten 1,4 ccm „ „ „ bis zu neutraler Reaktion
hierzu bis zu alkalischer Reaktion 1,1 ccm „ „ „
25 ccm von Flüssigk. IV erforderten 1,65 ccm „ „ „ bis zu neutraler Reaktion
hierzu bis zu alkalischer Reaktion 1 ccm „ „ „

Bei all diesen Versuchen blieb der im Neutralpunkt sich abscheidende Niederschlag in der Flüssigkeit — wurde er abfiltriert, so zeigte auch noch das Filtrat jene Erscheinung. Um z. B. in 50 ccm Filtrat mit einem Ge-

halt von 0,0170 g SiO_2 alkalische Reaktion hervorzurufen, waren 0,9 ccm $^1/_{16}$ normal NaOH erforderlich.

Die durch Erwärmen erhaltene rote Flüssigkeit zeigte ein gleiches Verhalten, wie die ursprüngliche goldgelbe; nur riefen in ihr die einfallenden Tropfen Natronlauge voluminöse Niederschläge hervor, welche anfangs beim Umschütteln wieder verschwanden. Bei den goldgelben ursprünglichen Lösungen hatte man dies nicht beobachten können, was für das Vorhandensein einer anderen Modifikation spricht.

Die in neutraler Lösung sich absetzenden Niederschläge zeigen nicht jenen schleimigen, gelatinischen Charakter, welcher die Bodenkörper der sauren Reaktionsflüssigkeiten auszeichnet. Diese Verschiedenheit führt zur Aufstellung eines weiteren Gesichtspunktes; es müssen nämlich bei der Filtration sich ganz verschiedene Verhältnisse ergeben je nach der Menge und der mehr oder weniger schleimigen Beschaffenheit der Niederschläge. Hierin dürften in erster Linie die Unterschiede in der Zusammensetzung der früher erhaltenen Filtrate begründet sein.

Die bei den Neutralisationsversuchen entstandenen Niederschläge lösten sich sehr leicht wieder in Säure, wenn diese gleich nach dem Entstehen des Niederschlages zugesetzt wurde, wartete man hingegen einige Tage, so vermochte man selbst mit einem Überschuß an Säure dies nicht mehr zu erreichen. Verwandte man konzentrierte Säure, so erhielt man zwar für kurze Zeit eine Lösung, dieselbe setzte jedoch rasch einen farblosen Niederschlag (vermutlich nur Kieselerde) ab.

Umsetzungen im Verhältnis 1 $FeCl_3$ + 3 Na_2SiO_3 waren schon früher vorgenommen worden (vgl. Tab. I Reihe 8). Damals nutschte ich den Niederschlag ab, ohne ihn längere Zeit stehen zu lassen. Die Filtrate enthielten nur Spuren von Eisen.

Tabelle D.

	Parallelvers.	I 1 $FeCl_3$: 1 Na_2SiO_3 g	%	Mittel in %	II 1,25 $FeCl_3$: 1,5 Na_2SiO_3 g	%	Mittel in %	III 2 $FeCl_3$: 3 Ma_2SiO_3 g	%	Mittel in %	IV 1,5 $FeCl_3$: 3 Na_2SiO_3 g	%	Mittel in %	V 1 $FeCl_3$: 3 Na_2SiO_3 g	%	Mittel in %
SiO_2	a	0,0522		8,71	0,2180	24,15	24,75	0,3300	36,55	35,44	0,3324		33,20	0,2550	28.24	29.04
	b	0.0527			0,2290	25,30		0,3100	34,33		0,3316			0,2690	29,79	
Fe_2O_3	a	Eisen nur in Spuren			0,1835	18,38	19,45	0,1651	29,53	26,64	0,1485	24.79	24,58	0,0300	7,51	8.34
	b				0,2050	20,53		0,2055	25,74		0,1460	24,36		0,0375	9,17	

Anmerkung: IIIa und b sind der Tabelle C entnommen und des Vergleiches wegen hier eingefügt. da die hier zugrunde liegenden äquivalenten Verhältnisse die Zwischenstufe zwischen I und II einerseits und IV und V anderseits darstellen.

Diesmal blieb der Niederschlag ca 12 h. in der Lauge, sodann wurde nicht genutscht, sondern filtriert, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Man erhielt auf diese Weise eine gelbe, schwach opaliszierende alkalische Lösung.

Dieselbe enthielt 0,3245 g SiO_2 = 35,94 % der angewandten SiO_2 und 0,0335 g Fe_2O_3 = 8,37 % des angewandten Eisens.

Besonders beachtenswert ist der verhältnismäßig große Eisengehalt.

In diesen beiden zuletzt besprochenen Fällen war nicht nur das Verhältnis von Kieselerde zu Eisen variiert worden, sondern zugleich auch das von Salzsäure und Alkali.

In der nun folgenden Umsetzungsreihe wurde die Variation nur auf Kieselsäure und Eisen beschränkt, bei einem Überschuß an Eisenchlorid dem Natriumsilikat die der überschüssigen Säuremenge äquivalente Menge Natronlauge zugefügt und umgekehrt bei einem Überschuß an Natriumsilikat verfahren.

Die Umsetzungen erfolgten in folgenden Verhältnissen:

1. 1 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3
2. 1,23 $FeCl_3$ + 1,5 Na_2SiO_3
3. 2 $FeCl_3$ + 3 Na_2SiO_3
4. 1,5 $FeCl_3$ + 3 Na_2SiO_3
5. 1 $FeCl_3$ — 3 Na_2SiO_3.

Die Umsetzungsflüssigkeiten reagierten sämtlich sauer, die Reaktion war jedoch eine verschieden starke; bei 1 und 5 war sie nur sehr schwach und nach dem Filtrieren bei 1 vollkommen zurückgegangen. Die Niederschläge waren verschieden gefärbt; 5 hatte hellbraune Farbe, 4 und besonders 3 waren wesentlich dunkler.

Auch die Filtrate waren entsprechend ihrem Eisengehalt ganz verschieden im Farbton.

Wie die Filtrate, deren Analysen in der Tabelle C angegeben, waren auch sie vollkommen klar und nahmen beim Erwärmen dunklere Töne an. Sie wurden zu einem

bestimmten Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Kieselerde und Eisengehalt bestimmt (s. Tabelle D).

Ein Vergleich der Zahlen gibt zu erkennen, daß mit dem Wechsel im angewandten Verhältnis von Kieselerde und Eisen auch das Verhältnis beider im Filtrat sich verschiebt, jedoch nicht im gleichen Sinne, was ich betonen möchte.

Die verschieden starke saure Reaktion der Filtrate läßt darauf schließen, daß mit jenem Wechsel auch die Absorptionsfähigkeit der Niederschläge sich ändert.

Über die Menge des in einem Falle absorbierten Alkalis gibt eine Alkali- und Chlorbestimmung von Filtrat II einigen Aufschluß;

Die angewandte Menge Na_2O betrug	1,3203 g	
„ gefundene[1]) „ Na_2O „	1,1840 g	
Es blieben somit im Niederschlag:	0,1363 g	
Die angewandte Menge Cl entsprach:	1,3203 g	Na_2O
„ gefundene „ Cl „	1,2553 g	„
Die im Niederschlag bleibende Menge Cl entsprach somit	0,0650 g	Na_2O.

Demnach sind von obigen 0,1363 g Na_2O
0,0650 g in Form von NaCl und
0,0693 g „ „ „ „absorbiertem“ Alkali im
(Sa. 0,1343 g) Niederschlag geblieben.

Bei den Neutralisationsversuchen ergaben sich Unterschiede im Vergleich mit jenen Lösungen (S. 33) an denen diese Vorgänge zuerst studiert worden waren. In denjenigen Lösungen, welche wenig Eisen auf viel Kieselerde enthielten, konnte die Bildung eines Niederschlages nur erreicht werden, wenn man sich ganz vorsichtig dem Neutralpunkt näherte, ein Überschuß an Alkali hielt hier Kieselerde und Eisen in Lösung. So ließ sich die saure Lösung V

[1]) Berechnet aus der Analyse des 2,5. Teiles durch Multiplikation mit 2,5.

durch überschüssiges Alkali in eine alkalische Lösung überführen; Lösungen hingegen, welche wie die Lösung III reicher an Eisen waren, setzten bei reichlicher Zugabe überschüssigen Alkalis sofort oder nach einigem Stehen Niederschläge ab.

Jedenfalls ist es eine bemerkenswerte Tatsache, daß man auch alkalische, Kieselerde und Eisen enthaltende Lösungen darstellen kann (vgl. auch die auf S. 37 beschriebene Lösung dieser Art), welche mittels überschüssigem Na_2SiO_3 erhalten worden war.

Es erübrigt nun noch einen Versuch mit $Na_2Si_2O_5$ ($^1/_{10}$ molekulare Lösung) anzuführen. Auch hier hatte das Reaktionsgemisch äquivalenter Mengen saure Reaktion.
Das Filtrat enthielt: 23,11 % der angewandten Kieselerde
und 8,95 % des „ „ Eisenoxyds.

Die starke Absorptionsfähigkeit der auf diese Weise mit $Na_2Si_2O_5$ dargestellten Niederschläge zeigte sich, als ich 100 ccm $^1/_{10}$ molekularer Eisenchloridlösung mit 150 ccm $^1{}_{10}$ molekularer Natriumsilikatlösung, welcher 75 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge beigefügt war, vereinigte. Die Reaktion der Umsetzungsflüssigkeit war zunächst alkalisch; am nächsten Tage war diese Reaktion verschwunden und die Lösung war und blieb neutral. — Die neutralen Filtrate hatten ähnliche Färbung, wie die Filtrate von Reihe V Tabelle D; wir haben hier also neutrale, alkalihaltige Eisensilikatlösungen vor uns.

Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und Alkalisilikat.

Als „reines“ Ferrosilikat wird der Fayalit bezeichnet und ihm die Formel $FeSiO_4$ gegeben. Er dürfte jedoch nicht immer dieser Formel entsprechen. — Eine wichtige Rolle spielt das zweiwertige Eisen in der Zusammensetzung unserer verbreitetsten Silikate, wie z. B. im Olivin, der

Hornblende, dem Augit, den Glimmerarten, den Chloriten usw. All diese Silikate sind entweder selbst auf feuerflüssigem Wege entstanden oder sind Verwitterungsprodukte solcher Gesteine. Ein derartiges Verwitterungsprodukt ist die bekannte Grünerde. Ihre Zusammensetzung wechselt; meist enthält sie 41—51 % SiO_2; 3—7 % Al_2O_3; 21—23 % FeO, daneben noch wechselnde Mengen von Kalk, Magnesiumoxyd, Alkalien und Wasser.

Daß auch in den Schlacken Ferrosilikat viel häufiger vorkommt als Ferrisilikat, habe ich schon erwähnt.[1]) Elbers[2]) versuchte Ferrosilikat aus ihnen darzustellen. Untersuchungen über die Oxydationsstufe des Eisens in Silikaten stellte Lechartier[3]) an. — A. Gorgen[4]) bildete den Fayalit nach. Betreff der Darstellung auf wässerigem Wege habe ich dem bereits früher Gesagten nichts hinzuzufügen. Niederschläge sowohl, wie auch „Vegetationen" wurden von Verschiedenen dargestellt; auch wird gelegentlich bemerkt, daß sich die Niederschläge an der Luft oxydieren.

Zu meinen Versuchen verwandte ich eine $^1/_{10}$ molekulare Ferrosalzlösung, sorgfältig dargestellt aus einer mit Eisennägeln reduzierten Mutterlösung. Die Umsetzungen erfolgten in äquivalentem Verhältnis. Von dem blaugrauen Niederschlag wurde rasch abgenutscht. Die neutralen Filtrate waren frei von Eisen und enthielten nur wenig Kieselerde. Einmal 0,0095 g, ein andermal 0,0113 g, im Mittel 1,8 % der angewandten Menge. Der Niederschlag erscheint in verdünnten Lösungen blaß gefärbt, in konzentrierten hingegen dunkel; Grün, welches man meistens als Farbe des Ferrosilikats bezeichnet, ist, sofern es sich um wässerige Lösungen handelt, eine Mischfarbe; man kann dies schön beobachten, wenn man einen Ferrosilikatnieder-

[1]) s. S. 10.
[2]) Dingl. polyt. Journ. 250.
[3]) J. 1865 S. 719.
[4]) J. 1884 II; C. r. 98, 920.

schlag unter der Lauge im geschlossenen Gefäß sich langsam oxydieren läßt; zwischen der braunen Oxydschicht und dem blaugrauen Oxydul entsteht ein grüner Streifen, welcher allmählich in Braun übergeht. - Übrigens erscheint Grünerde unter dem Mikroskop nicht als Gemenge von Blau und Braun, sondern als einheitlich grüne Farbe.

Der abgenutschte, von der Lauge befreite Niederschlag oxydiert sich sehr leicht; bedeutend rascher als unter der Lauge. -- Auf wässerigem Wege ein reines, ferrisalzfreies Ferrosilikat darzustellen, dürfte sehr schwierig sein und erfordert eine besondere Apparatur, in der die Luft vollkommen ausgeschlossen werden kann. Ein der Grünerde in der Farbe nahestehendes Präparat erhielt ich, wenn ich die Lauge nicht absaugte -- diese Produkte wurden stets braun — sondern die Hauptmenge dekantierte und den Rest in der Schale eintrocknen ließ. Die Masse war oberflächlich schwach oxydiert, sonst aber grün; gepulvert im geschlossenen Präparatengläschen aufgehoben wurde sie im Lauf weniger Wochen vollkommen gelb; während doch Grünerde eine vorzüglich haltbare Farbe ist.

Zur Beurteilung der Verhältnisse dürfte auch folgender Versuch von Interesse sein. Zwei Ferrosilikatniederschläge standen, von Mutterlauge bedeckt, einige Wochen im Reagenzrohr; die eine Flüssigkeit war neutral, bei der andern war ein Überschuß von Alkali verwandt worden. In der neutralen Flüssigkeit wurde der Niederschlag rasch braun, nicht so in der alkalischen, es bildete sich am oberen Rande des Niederschlags kein brauner, sondern ein grauer Streifen.

Der Hauptgrund für die Beständigkeit der Grünerde dürfte darin liegen, daß ihre Muttersubstanzen neben dem Ferroeisen reich an anderen Basen waren und auf feuerflüssigem Wege entstanden sind.

Zum Schluß sei noch folgender Versuch angeführt. Kocht man einen unter der Lauge teilweise oxydierten

Eisenoxydulhydratniederschlag, so erhält man bekanntlich „Aethiops martialis“, einen feinpulverigen schwarzen Niederschlag. Wenn nun in dem Silikatniederschlag freies Ferrohydroxyd war, so konnte man erwarten, daß auch hier jener schwarze Niederschlag entsteht. Der Versuch zeigte, daß dies nicht der Fall war. Zur Kontrolle wurde nun Kieselgel mit Ferro- und etwas Ferrihydroxyd gründlich verrieben und in wässeriger Suspension gekocht. Auch hier verhinderte die Kieselerde die Bildung von Aethiops martialis, so daß man die Wirkung der Kieselerde als eine mechanische ansehen muß. Vom Ferrosilikatniederschlag unterscheidet sich dieses Gallertegemisch aber dadurch, daß es sich bedeutend rascher oxydiert.

Die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Alkalisilikat.

Die in der Natur vorkommenden Kupfersilikate sind der Dioptas oder Kupfersmaragd (H_2CuSiO_4) und das Kieselkupfer oder Kupfergrün.[1]) Beide sind grün; das letztere ist meist von matter Farbe und häufig verunreinigt.

Daß man Kupfersalze und Kieselerde zur Darstellung blauer Farben verwenden kann, scheinen schon die alten Ägypter gewußt zu haben. Das nach ihnen benannte „Ägyptisch Blau“ kann nach Fonqués[2]) Angabe dargestellt werden durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kupfersalzen, Soda und Kalk.

Daß Kupfersulfat zur Umsetzung mit Wasserglas und zu „Vegetationen“ verwandt wurde, ist schon erwähnt. Nach der Angabe von J. N. v. Fuchs „zieht sich der blaue Niederschlag bald mehr, bald weniger ins Grüne“. Nach einer Bemerkung in Musspratts Chemie löst er sich in

[1]) Formel $CuSiO_3 . 2H_2O$.

[2]) vgl. Musspratts Chemie, Kap. Kupfersilikat.

überschüssigem Kali, was tatsächlich der Fall; jedoch erhält man jene dunkelblaue Lösung nur, wenn man eine beträchtliche Menge konzentrierten Alkalis anwendet. Schiff,[1]) welcher über ammoniakalische Kupferbindungen arbeitete, schreibt: „Kieselsaures Kupferoxydammoniak (NH_3Cu) Si_2O_5 fällt beim Zusatz von Wasserglas zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd als grüner Niederschlag, welcher sich unter Ammoniak blau färbt und teilweise eine auf Zellulose energisch einwirkende Lösung liefert.“ — Ob es sich tatsächlich um eine chemische Verbindung obiger Formel handelt, scheint mir sehr zweifelhaft. — Eine Analyse eines mit Kupfersulfat und Wasserglas erhaltenen Niederschlags gibt Bornträger[2]) an. Die wasserfreie Substanz besteht aus 50,5 % SiO_2, 22,6 % CuO und 26,9 % Alkali. Die beigefügte Formel berücksichtigt den Alkaligehalt nicht und ist willkürlich. Nach meiner Berechnung ist die molekulare Zusammensetzung

SiO_2	CuO	Na_2O
1	0,3378	0,5163

was annähernd dem Verhältnis 3 : 1 : 1,5 entspräche und der Formel 6 SiO_2 . 2 CuO . 3 Na_2O nahe käme. Er empfiehlt diese Masse als grüne Glasurfarbe.

Auch Becquerel stellte, wie wir schon wissen, ein Kupfersilikat dar, dem er die Formel CuO, SiO_2, 2 H_2O gibt. Es hätte demnach die Zusammensetzung des natürlichen Kupfergrün. Er schreibt ferner: „Die künstlich erhaltenen Kristalle scheinen ein schiefes Prisma zu bilden und besitzen doppelte Strahlenbrechung, sie sind mit solchen von blauem Kupferoxydhydrat gemengt.“ Bei meinen sich an Becquerels Beobachtungen anschließenden Versuchen erhielt ich kleine, schön ausgebildete hexagonale Kriställchen; dieselben waren teilweise zu einem strahlenförmigen

[1]) Jahresb. 1862 S. 202.

[2]) Keramische Rundschau 1893.

Büschel vereinigt; eine Analyse der winzigen Kriställchen war, da dieselben mit amorphen Teilen stark durchsetzt waren, nicht möglich. Daher kann über die Berechtigung obiger Formel nichts ausgesagt werden.

Von Versuchen qualitativer Art verdient der folgende Erwähnung: Das durch Fällen von Kupfersulfat mit Natronlauge erhaltene Kupferoxydhydrat geht beim Kochen bekanntlich in schwarzes Kupferoxyd über. Der mit Natriumsilikat erhaltene Niederschlag behält hingegen seine Farbe bei andauerndem Kochen: nur scheint der anfangs flockige Niederschlag sich in eine gleichmäßige, mehr gelatinöse Masse umzuwandeln.

Daß die getrockneten Präparate gegen Schwefelwasserstoff und Säure sehr empfindlich sind, kann nicht wundernehmen.

Wie mit dreiwertigen und zweiwertigen Eisensalzen wurden auch mit Kupfersulfat Umsetzungen in $^1/_{10}$ molekularen Lösungen vorgenommen.

Bei der ersten Versuchsreihe erfolgten die Umsetzungen 1, 2, 3 im äquivalenten Verhältnis ($1\,CuSO_4 + 1\,Na_2SiO_3$); bei Umsetzung 4 hatte ich das Verhältnis $1\,CuSO_4 : 2\,Na_2SiO_3$ gewählt. - 1, 2 und 3 unterscheiden sich dadurch, daß 1 und 2 bei Zimmertemperatur, 4 in der Siedehitze vorgenommen wurde.

Versuchsreihe I.

Die Filtrate dieser Umsetzungen waren frei von Kupfer und enthielten an Kieselerde:

A. 1. 0,0320 g, 2. 0,0430 g, 3. 0,0365 g im Mittel 0,0340 g = 3,7 % der angewandten Menge Kieselerde.

(Bei den Umsetzungen mit Ferrisalz waren ca. 30 % der angewandten Menge durchgelaufen.)

B. Filtrat 4 enthielt 0,5295 g SiO_2 = 43 % der angewandten Menge. Es blieb somit bei diesem Versuch eine beträchtliche Menge Kieselerde im Bodenkörper neben

Alkali, von welchem er, wie die Titration des Filtrates ergab, 12,5 % der Gesamtalkalimenge zurückhielt.

Anregungen zu weiteren Versuchen gab mir eine Arbeit Grögers [1]) über Kupferkarbonate, in welcher der Verfasser die bis dahin verworrenen und unklaren Verhältnisse aufgeklärt hat. Seine Resultate faßt Dammer [2]) kurz folgendermaßen zusammen:

„Die durch Natriumkarbonat in Kupfersulfatlösung erzeugten blauen Niederschläge sind kolloidal und halten Natriumkarbonat absorbiert. Äquivalente Mengen von Natriumkarbonat und Kupfersulfat ergeben im Niederschlag ein Verhältnis von $CuO : CO_2 = 2 : 1$. Bei überschüssigem Kupfersulfat enthalten die Niederschläge basisches Kupfersulfat. In Berührung mit der Mutterlauge gehen die Niederschläge in malachitgrünes basisches Kupferkarbonat $6\,CuO\ 3\,CO_2\ 4\,H_2O$ über. Bei sehr großem Überschuß von Natriumkarbonat größtenteils in blaue Kristalle von Na_2CO_3, $CuCO_3$, $3\,H_2O$, daneben dunkelbraune Flocken. — $NaHCO_3$ fällt einen kolloidalen, hellgrünlichblauen Niederschlag, über Schwefelsäure getrocknet: $8\,CuO$, $5\,CO_2\ 7\,H_2O$; frisch gefällt geht er in Berührung mit Mutterlauge in das obige basische Karbonat über."

Nachdem ich aus dieser Arbeit ersehen hatte, daß bei den Karbonaten die Zeit von wesentlichem Einfluß, wurden mit genau analysierten Lösungen Versuche angesetzt und 8 Wochen stehen gelassen. Bei diesen Versuchen (Versuchsreihe II) kam infolge eines Versehens 0,0967 g CuO mehr zur Anwendung, als der molekularen Menge entsprochen hätte, sodaß nicht nur die Umsetzungsflüssigkeit II 3, sondern auch II 2 infolge des kleinen Kupfersulfatüberschusses sauer reagierte. Abgesehen von diesem Überschuß an Kupfer war das Verhältnis von $CuO : SiO_2$ bei den einzelnen Versuchen wie folgt:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 24 S. 137.

[2]) s. Dammers Handbuch der anorgan. Chem.

1. $1\,CuO : 2\,SiO_2$; 2. $1\,CuO : 1\,SiO_2$; 3. $2\,CuO : 1\,SiO_2$. Die beiden sauren Reaktionsflüssigkeiten teilten sich in Bodenkörper und klare Lauge, die alkalische hingegen zeigte über dem Bodenkörper eine trübe, erst nach längerem Stehen sich klärende Lauge. Die Bodenkörper der sauren Lösungen zeigten im Gegensatz zum blauen Niederschlag „1." einen Stich ins Grüne. Nach dem 8wöchentlichen Stehen schien diese grüne Färbung intensiver geworden zu sein; die blauen Niederschläge waren amorph, die grünen kristallinisch. — Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit Wasser durchfeuchtet und gut abtropfen lassen und wie folgt analysiert:

Versuchsreihe II.

Der SiO_2 des Filtrates betrug bei

1. 0,3185 g = 26,45 % der angewandten Kieselerde.
2. 0,0075 g = 1,24 % „ „ „
3. 0,0435 g = 14,45 % „ „ „

Kupfer fand sich nur in Filtrat 3, und zwar 0,2955 g CuO = 31,53 % der angewandten Menge Kupferoxyd. Somit war beträchtlich mehr Kupfer in den Niederschlag übergegangen, als bei einer Umsetzung in äquivalenten Verhältnissen der Fall gewesen wäre. Bei Versuch 2 hatte der Niederschlag den kleinen Überschuß vollkommen aufgenommen.

Bei der Umsetzung in alkalischer Lösung ging ein noch größerer Teil der überschüssigen Kieselerde, als es bei Versuch I 4 der Fall gewesen war, in den Bodenkörper über, wie aus der Kieselerdebestimmung II 1 ersichtlich, daneben 6,27 % der angewandten Menge Natronlauge.

Es folgen noch 3 weitere Versuche, bei welchen kurz nach dem Zusammengießen der Komponenten filtriert wurde und nicht erst nach mehrwöchentlichem Stehen. Das Mischungsverhältnis war bei dieser Versuchsreihe (III) das folgende bei:

1. $3\,CuSO_4 + 1\,Na_2SiO_3$,
2. $1\,CuSO_4 + 1\,Na_2SiO_3$,
3. $1\,CuSO_4 + 2\,Na_2SiO_3$.

Der besprochene Unterschied in der Farbe der Bodenkörper konnte auch diesmal wieder beobachtet werden. Die Farbe von Bodenkörper 2 lag zwischen der von Bodenkörper 1 und Bodenkörper 3.

Der Kieselerdegehalt der Filtrate betrug bei:

1. 0,09625 g = 31,98 % der angewandten Kieselerde,
2. 0,02025 g = 3,36 % „ „ „
3. 0,4835 g = 40,16 % „ „ „

Kupfer fand sich — in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen — nur in Filtrat 1, in welchem Falle ja ein Überschuß an Kupfer angewandt worden war. Wie zwei weitere Versuche zeigten, ist auch bei einem nur kleinen Überschuß an Kupfer solches im Filtrat zu finden, wenn man kurz nach dem Zusammengießen filtriert und nicht wie bei II_2 die Mutterlauge längere Zeit über dem Bodenkörper stehen läßt.

Es geht aus alledem hervor, daß — in Übereinstimmung mit der von Gröger bei Karbonaten festgestellten Tatsache — die Zeit von wesentlichem Einfluß ist. Dieser Einfluß kommt aber, soweit dies meine Untersuchungen erkennen lassen, in anderer Weise zur Geltung. — Er zeigt sich zunächst in der Verteilung der Kieselerde zwischen Filtrat und Bodenkörper. Wie ich dies schon bei den Umsetzungen mit Eisenchlorid hatte feststellen können, geht auch hier bei längerem Stehen ein Teil der Kieselerde in den Bodenkörper über, wie ein Vergleich der Versuchsreihen I, II, III zu erkennen gibt. — Aber nicht nur Kieselerde, auch Kupfer reichert sich im Niederschlage an, sobald die Lauge Kupfersulfat enthält (vgl. II 1 und 2 und die bei Versuchsreihe III gemachten Versuche).

Außer der besprochenen Erscheinung hat ein wesentlicher Überschuß an $CuSO_4$ auch noch die Wirkung, Kieselerde in steigendem Maße in Lösung zu halten, nicht, wie man glauben konnte, sie vollständig auszufällen. Es liegt hier eine teilweise Analogie mit Eisenchlorid vor, bei welchem, wie wir sahen, ein Überschuß (ca. 33 %) genügt, um überhaupt die Bildung eines Niederschlags zu hindern.

Seinen Grund dürfte die Erscheinung darin haben, daß die Menge der Säure wächst, sowohl wegen der größeren Menge des angewandten Kupfersulfats, wie auch besonders infolge der Bildung eines, die grüne Farbe der Niederschläge bedingenden basischen Kupfersulfats. — Je größer der Überschuß, desto intensiver war die grüne Farbe und desto mehr trat neben wenigen amorphen Teilen ein schön kristallinisches Produkt hervor. Der Schwefelsäuregehalt eines grünen Präparates betrug 14,15 % der angewandten Schwefelsäure:

0,2809 g enthielten 0,0397 g H_2SO_4 = 14,15 %
neben 0,0542 g SiO_2 = 19,3 %.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen findet man nur sehr wenig Kieselerde im Filtrat, doch stets ist solche vorhanden. Während bei der Umsetzung mit Na_2CO_3 unter gleichen Verhältnissen das Verhältnis von $CuO : CO_2 = 2 : 1$ ist (nach Gröger), nähert sich hier die Zusammensetzung dem Verhältnis $1\,CuO : 1\,SiO_2$, ohne es allerdings, da immer etwas Kieselerde durchläuft, zu erreichen.

Daß bei Anwendung eines Überschusses von Na_2SiO_3 beträchtliche Teile der Kieselerde und des Alkalis in den Bodenkörper übergehen, geben die diesbezüglichen Versuche deutlich zu erkennen.

Zu den bisher angeführten Untersuchungen dieses Kapitels wurde stets eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung von Na_2SiO_3 verwandt. Die nun kommenden beiden Versuche erfolgten mit einer $^1/_{10}$ molekularen Lösung von $Na_2O\,(SiO_2)_2$.

Bei Versuch 1 standen die Komponenten in äquivalentem Verhältnis (1 $CuSO_4$: 1 $Na_2Si_2O_5$), bei Versuch 2 lag ein kleiner Überschuß an $CuSO_4$ vor. Der Kieselsäuregehalt der Filtrate

betrug bei 1. 0,0270 g = 4,48 % der angew. Kieselerde

bei 2. 0,0190 g = 3,2 % „ „ „

Erinnert man sich nun, daß bei Darstellung des Kupfersilikates mit Na_2SiO_3 auch 3—4 % Kieselerde ins Filtrat übergehen bei Anwendung äquivalenter Mengen, so liegt hier die erste Beobachtung vor, welche den Schluß gestattet, daß in einer synthetischen Lösung von $Na_2O(SiO_2)_2$ tatsächlich eine höhere Kieselsäure mit dem Anion Si_2O_5 vorliegen dürfte.

Zum Schluß sei noch einiges über die Kupfersilikatniederschläge gesagt. Die blauen Niederschläge trocknen zu harten amorphen Massen ein, von ähnlicher Beschaffenheit wie die trocknen Eisensilikatniederschläge.

Die an der Luft getrockneten grünen Produkte hingegen hatten pulverige Beschaffenheit und wie schon erwähnt mehr oder weniger krystallinisches Gefüge.

Erhitzt man ein gepulvertes blaues Präparat, so geht seine Farbe allmählich in Grün über unter Wasserverlust.

0,2148 g eines solchen Präparates verloren

1. Im Wassertrockenschrank 0,0284 g H_2O = 13,12 % der Gesamtsubstanz; die Farbe ging dabei in Blaugrün über.

2. Bei ca. 135° stieg der Verlust auf 0,0381 g = 17,4 %, die Farbe war schön grün geworden.

3. Bei ca. 200° stieg der Verlust auf 0,0465 g = 21,6 %, der grüne Ton war in dunkelgrün übergegangen.

Glühte man die blaue Substanz bis zur Konstanz, so verloren 0,2633 g: 0,0617 g H_2O = 23,43 % und die Masse wurde schwarz.

Der Wassergehalt der lufttrockenen Präparate ist übrigens ähnlich dem der Eisensilikatniederschläge.

Wurde ein blaues Produkt im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, so ging die Farbe auch in grün über, ohne daß beim Erkalten, wo der Körper Gelegenheit hatte, sein Wasser wieder aufzunehmen, ein Rückgang der Farbe zu beobachten gewesen wäre.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine kritische Zusammenstellung der über Schwermetallsilikate vorliegenden chemischen Literatur gegeben unter eingehender Berücksichtigung der auf wässerigem Wege vorgenommenen Arbeiten. Dabei zeigte sich, daß hier quantitative Untersuchungen fast ganz fehlen. Die vorhandenen Angaben widersprechen sich nicht selten, was seinen Grund — wie ich zeigte — in der Variation der äußeren Bedingungen und in der Tatsache hat, daß man bei Umsetzungen zwischen Wasserglas und Metallsalzlösungen neben einer ausfällenden eine aussalzende Wirkung zu unterscheiden hat. Dies war bis jetzt nicht berücksichtigt worden.

2. Über das Verhalten der bei der Reaktion verwendeten Lösungen konnte ich im Laufe der Arbeit einige Beobachtungen machen. Ich habe dieselben in zwei kurzen Kapiteln zusammengestellt.

3. Beim Studium der Reaktionen im einzelnen ergab sich, daß die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Natriumsilikat, bei Wahl äquivalenter Mengen, weit entfernt in einer durch eine Gleichung formulierbaren Weise zu verlaufen, ganz nach Wahl der äußeren Bedingungen, ein wechselndes Bild ergibt. Die Reaktionen, welche zum Teil sehr langsam vor sich gehen, führten uns in das Gebiet der Kolloidchemie.

An hierbei gemachten Beobachtungen erwähne ich:

a) Die Absorptionserscheinungen, welche darin zum Ausdruck kamen, daß:

1. Die Umsetzungsflüssigkeiten sauer reagierten.

2. Beim Neutralisieren der Filtrate beträchtliche Mengen Alkali verbraucht wurden, bevor nach Eintritt der Neutralität bleibende alkalische Reaktion auftrat.

b) Die Bildung einer Eisensilikatgelschicht auf dem Filter bei wiederholtem Filtrieren, durch welche schließlich ein klares, saures (HCl) Kieselerde und eisenhaltiges Filtrat von heller Farbe ablief.

c) Die Umwandlung der Eisensilikatbestandteile dieser Filtrate beim Erwärmen, indem dabei die Flüssigkeit eine, auch in der Kälte beständige rötliche Farbe annahm.

d) Das Entstehen ganz verschieden zusammengesetzter Niederschläge beim Kochen, Aussalzen und Fällen mit Natronlauge.

4. Bei der Umsetzung im Verhältnis 1 $FeCl_3$ + 1 Na_2SiO_3 entstand kein Niederschlag, sondern eine anfangs trübe, sich späterhin vollkommen klärende saure Lösung.

5. Nimmt man umgekehrt einen Überschuß von Na_2SiO_3, also das Verhältnis 1 $FeCl_3$ + 3 Na_2SiO_3, so erhält man neben einem Niederschlag ein alkalisches Filtrat, welches neben Kieselerde Eisen enthält.

6. Wesentlich einfacher ist der Verlauf der Reaktion bei Anwendung von Ferrosalz, er entspricht annähernd der Gleichung

$$FeSO_4 + Na_2SiO_3 = FeSiO_3 + Na_2SO_4;$$

stets findet sich jedoch Kieselerde im Filtrat. Das Verhalten der dabei entstehenden blaugrauen Niederschläge und daraus gewonnener grüner Produkte ist ein vollkommen anderes als das der natürlichen Grünerde (betr. Haltbarkeit usw.).

7. Bei Wahl äquivalenter Mengen entspricht bei Umsetzungen mit $CuSO_4$ der entstehende blaue Niederschlag annähernd der Formel $CuSiO_3$. Nur ca. 3 % der angewandten Kieselerde gehen ins Filtrat über. Der Niederschlag ist amorph.

8. Auch bei Umsetzung von 1 $CuSO_4$ und 1 $Na_2Si_2O_5$ findet sich eine ähnliche Menge Kieselerde, nämlich auch 3—4% der angewandten Menge im Filtrat. Diese Übereinstimmung gestattet zum ersten Male die begründete Annahme, daß in einer empirischen Lösung von $Na_2Si_2O_5$ das Anion Si_2O_5 vorliegt.

9. Wählt man das Verhältnis 2 oder 3 $CuSO_4$: 1 Na_2SiO_3, so zeigt sich:

1. Daß mit steigendem Kupferüberschuß der Kieselerdegehalt der Filtrate zunimmt und nicht etwa eine vollständige Ausfällung der Kieselerde stattfindet.
2. Die Bildung grüner, Schwefelsäure enthaltender basischer Produkte von mehr oder weniger kristallinischer Beschaffenheit.

10. Wurde die Umsetzung jedoch mit einem Überschuß an Na_2SiO_3 vorgenommen, so enthielt der blaue, amorphe Niederschlag einen Teil des überschüssigen Alkalis und der Kieselerde.

11. Bei allen von mir mit Metallsalzlösungen und Alkalisilikaten vorgenommenen Umsetzungen zeigte sich ein Einfluß der Zeit, besonders dahin, daß sich aus Laugen saurer oder neutraler Reaktion Kieselerde bei längerem Stehen abschied und in den Bodenkörper überging. Eine allen Filtraten gemeinsame Eigenschaft ist ein Gehalt an Kieselerde.

12. Die getrockneten und gepulverten Eisen- und Kupferniederschläge weisen zwar schöne Farbtönung auf, ihre Deckkraft ist jedoch nur gering. Die Eisenniederschläge sind ockergelb bis rotbraun, je nach Darstellung und der Temperatur, auf welche sie erhitzt werden. Die blauen Kupferniederschläge gehen beim Erhitzen in Grün über.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. E. Jordis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Dr. O. Fischer und Dr. Lenk für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie vor allem dem Herrn Dr. E. Jordis für seine gütige, stets bereite Unterstützung meinen Dank auszusprechen. — Auch Herrn Professor Zwanziger, welcher mir während der Ferien die Bibliothek der Industrieschule in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, bin ich zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich wurde zu Nürnberg als Sohn des Fabrikanten W. Hennis und seiner Frau Marie, geb. Wehrspann, am 28. Januar 1883 geboren. — Ich bin bayrischer Staatsangehöriger und bekenne mich zur evangelisch-luth. Kirche. Den ersten Unterricht genoß ich vier Jahre lang in der Volksschule, besuchte sodann drei Jahre das Melanchthongymnasium, von welchem ich aufs Realgymnasium übertrat. Nachdem ich diese Schule absolviert hatte, bezog ich die Universität München, wo ich vor allem naturwissenschaftliche Vorlesungen hörte und mich im Laboratorium von Prof. K. A. Hofmann dem Studium der Chemie widmete. Um Weihnachten 1904 legte ich an der Münchener Universität mein Verbandsexamen ab und ging Ostern 1905 an die Universität Erlangen.